Synthese eines C_9-Zuckers durch Umlagerung von Diacetonglucoseen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde,
genehmigt von der Philosophischen Fakultät
der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

von

Raoul Deplanque
aus Stettin

Tag der Prüfung: 1. Juni 1933
Tag der Promotion: 12. Juli 1933

Jena 1933

G. Neuenhahn, G. m. b. H., Universitäts-Buchdruckerei, Jena

50 2

Referenten: Dr. H. Ohle
Prof. Dr. W. Schlenk

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Dem Andenken meines
lieben Vaters!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41533918_0082

Inhalt.

Seite

I. Theoretischer Teil.

1. Einleitung 7

2. Diacetonglucoseen
   a) Darstellung und Eigenschaften 8
   b) Konstitutionsaufklärung des Diacetonglucoseens 9
   c) Reaktionen des Diacetonglucoseens (Monoacetonisorhamnonose und 1,2-Monoaceton-3—7-Anhydro-7,7-Dimethylgluptonose) . . 11

3. Konstitutionsbeweis und Eigenschaften der Monoacetonisorhamnonose 14

4. Eigenschaften der 1,2-Monoaceton-3—7-Anhydro-7,7-Dimethylgluptonose und ihre Konstitutionsaufklärung 15

5. Biochemische Bedeutung der Ergebnisse 30

II. Experimenteller Teil.

1. Ausgangsmaterial 33

2. Darstellung, Konstitutionsaufklärung und Eigenschaften des Diacetonglucoseens
   a) Darstellung des Diacetonglucoseens 34
   b) Konstitutionsaufklärnng des Diacetonglucoseens 36
   c) Eigenschaften des Diacetonglucoseens 39

3. Derivate und Eigenschaften der 1,2-Monoacetonisorhamnonose . . . 49

4. Konstitutionsaufklärung und Eigenschaften der 1,2-Monoaceton-3—7-Anhydro-7,7-Dimethylgluptonose 53

Theoretischer Teil.

1. Einleitung.

Zwei Hauptprobleme der Zuckerchemie sind die Aufklärung des biochemischen Zuckerabbaus, speziell der alkoholischen Gärung, und der Aufbau von Naturstoffen aus den Zuckern.

Der Reaktionsmechanismus der alkoholischen Gärung wird in seinen Grundzügen durch das Neubergsche Schema zwanglos gedeutet, doch gibt es nur die Endphasen dieses Prozesses wieder. Die Frage, wie dieser Abbau ausgelöst wird, blieb offen. Einen ersten Einblick vermittelten die Ergebnisse der zahlreichen Untersuchungen über die Phosphorsäure- und Schwefelsäureester, die einsetzten, nachdem die Auffindung des Hexosemonophosphorsäureesters von Robison und des Hexosediphosphorsäureesters von Harden und Young in der Hefe und im tierischen Organismus den Beweis dafür erbracht hatten, daß der Abbau nicht direkt am Zucker erfolgt, sondern über die Phosphorsäureester. H. Ohle war nun auf Grund seiner Modellversuche über die glykolytische Zuckerspaltung zu der Überzeugung gelangt, daß die Fructose 1, 6-Diphosphorsäure gar nicht die Tendenz besaß, in Derivate der 3-Kohlenstoffreihe zu zerfallen. Erst durch die Oxydation zu Fructonose 1, 6-Diphosphorsäure könnte im Molekül ein Spannungszustand geschaffen werden, der dann diese Zertrümmerung hervorruft. Es schien uns daher von großem Interesse, Derivate der Fructonose- bzw. Gluconosereihe, bei der diese Verhältnisse ähnlich liegen, darzustellen.

Während wir über die biochemische Zuckerspaltung verhältnismäßig gut orientiert sind, ist es bisher nur in einem Fall gelungen, die Umwandlung eines Zuckers in einen Naturstoff zu erreichen: die Überführung der Glucose über Acetobromglucose, Tetracetyl-2-Oxyglucal, Tetracetyl-Glucoson-Hydrat in das Diacetat der Kojisäure, also in ein γ-Pyronderivat.

Die Darstellungsmethode für Onosen, die von Helferich[1]) ausgearbeitet worden ist, war für uns nicht gangbar. Der Reaktionsverlauf ist kurz folgender: Die Glucose wird mit Acetanhydrid zur Pentacetylglucose acetyliert. Durch flüssigen Bromwasserstoff wird dieses Produkt im Einschlußrohr in die 1, 6-Dibromtriacetylglucose übergeführt, die dann zur 1-Methyl-Triacetyl-6-Bromglucose umgesetzt wird. Diese Verbindung ergibt mit Jodkalium das 1-Methyl-

1) B. 61 S. 1825 (1928).

Triacetyl-6-Jodhydrin, das dann bei Behandlung mit Silberfluorid und Pyridin das Triacetylglucoseenid liefert. Die Spaltung mit Säuren führt schließlich zu den Onosen. Diese Methode hat erstens den Nachteil, daß ein Arbeiten mit größeren Mengen unmöglich ist, andererseits benötigten wir für unsere Untersuchungen alkalibeständige Substanzen.

Als Ausgangsmaterial wählten wir daher das Diacetonglucoseen. Diese Verbindung gab uns die Möglichkeit, nach beiden Richtungen zu arbeiten.

Es lag nahe, durch Addition von geeigneten Persäuren an die Doppelbindung und darauffolgende Umesterung zu wohldefinierten Schwefelsäureestern der Gluconosereihe zu gelangen. Andererseits war bei Abspaltung des oberen Acetonrestes ein Produkt zu erwarten, das eine Umwandlung zu Fructonosederivaten ermöglichen würde. Diese Verbindungen mußten nach den bisherigen Erfahrungen besonders labil sein. Die Aufspaltung der Hexose in Abkömmlinge der Drei-Kohlenstoffreihe würde also unter sehr milden Bedingungen erfolgen können.

Auch für Studien über den Aufbau von Naturstoffen aus den Zuckern schien uns das Diacetonglucoseen geeignet zu sein. Die Verhältnisse liegen hier durch das Vorhandensein der C_5C_6-Doppelbindung und die völlige Abschirmung der Hydroxylgruppen besonders günstig. Zumindest waren interessante Umlagerungen zu erwarten.

2. Diacetonglucoseen.

a) Darstellung und Eigenschaften.

Über das Diacetonglucoseen lagen bisher nur wenige und ungenaue Angaben vor. Ohle und Vargha [2]) hatten bei der Spaltung der 6-Toluolsulfoisodiacetonglucose mit Ammoniak als Nebenprodukt eine geringe Menge eines farblosen Syrups erhalten, der Brom-Chloroformlösung entfärbte und eine Drehung von ca. + 30° hatte. Die später von Ohle und Euler durchgeführte Ätzkalihochvakuumdestillation der 6-Toluolsulfoisodiacetonglucose lieferte ein zähflüssiges farbloses Destillat, das ebenfalls Brom-Chloroformlösung entfärbte, aber eine Drehung von ca. + 80° besaß. Die Ausbeute an Diacetonglucoseen war nur ca. 10% der Theorie. Ein Konstitutionsbeweis wurde nicht erbracht.

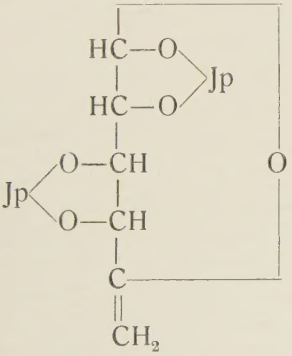
Vorbedingung war daher die Ausarbeitung einer Methode zur Darstellung größerer Mengen reinen Diacetonglucoseens und Fest-

2) Ohle und Vargha, B. 62 S. 2425 (1929).

legung seiner Konstitution. Wir untersuchten nun eine ganze Reihe organischer und anorganischer Basen (Pyridin, Chinolin, Bariumoxyd, Calciumoxyd, Natronkalk), die zur Abspaltung des Toluolsulforestes geeignet erschienen. Die besten Resultate wurden mit Natronkalk erzielt. Die Hochvakuumdestillation ergab bis zu 70% der Theorie umgerechnet auf Diacetonglucoseen, ohne daß irgendwie sichtbare Zersetzung des Reaktionsgemisches eintrat. Das farblose Öl kristallisierte nach ca. 3monatigem Stehen durch. Die Drehung der erhaltenen Produkte schwankte zwischen + 126° und + 137°. Der Schmelzpunkt lag bei 36—37°. Die Analysenzahlen stimmten genau für das Diacetonglucoseen.

b) Konstitutionsaufklärung des Diacetonglucoseens.

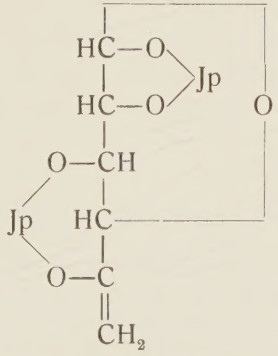
Die abweichenden Drehungswerte legten nun die Frage nahe, ob die erhaltenen Substanzen rein waren. Diese Entscheidung erschien am einfachsten durch Titration der Doppelbindung mit kurz vor Gebrauch genau eingestellter Brom-Alkohollösung. Als Vergleichssubstanz diente das Diacetongalactoseen. Eine Gegenüberstellung der beiden Formeln (für das Diacetonglucoseen ist die Doppelbindung in C_5-C_6 angenommen) ergibt die weitreichende Übereinstimmung im Bau dieser beiden ungesättigten Acetonzucker.



(1)

Diacetongalactoseen

Jp = C $(CH_3)_2$



(2)

Diacetonglucoseen

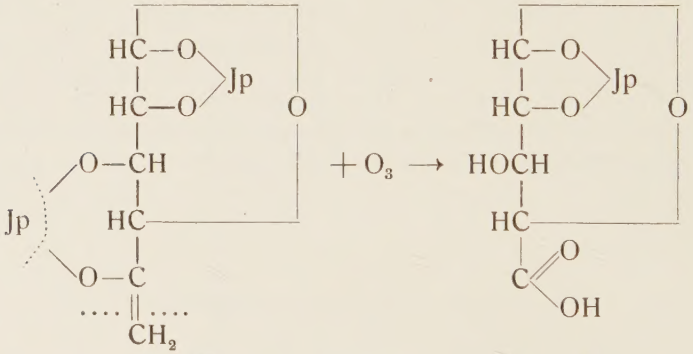
Die Titration wurde in Chloroformlösung vorgenommen. Gefunden wurden in Prozenten, umgerechnet auf die Einwagen:

für Diacetongalactoseen: 113 bzw. 114%,
für Diacetonglucoseen: 114,8%.

Da nun das Diacetongalactoseen eine wohlcharakterisierte Substanz ist und zur Titration nur reinstes Material vom Schmelzpunkt 87° verwendet wurde, so ergibt sich zwangsweise, daß das untersuchte Diacetonglucoseen praktisch frei war von Verunreinigungen o h n e Doppelbindung.

Die Abweichung der Werte untereinander liegt innerhalb der Fehlergrenze. Daß mehr als 100% gefunden wurden, erklärt sich daraus, daß nach der Addition anscheinend Bromwasserstoff abgespalten und dann durch weitere Anlagerung mehr Brom verbraucht wird, als der Theorie entspricht.

Die Lage der Doppelbindung konnte durch die Ozonspaltung entschieden werden. Wenn sich die Doppelbindung zwischen C_5-C_6 befand, wie nach der Entstehung des Diacetonglucoseens anzunehmen war, so mußte hierbei quantitativ Monoacetonxyluronsäure (4) gebildet werden.



(3) *(4)*

In der Tat wurden 94,4% der Theorie an monoacetonxyluronsaurem Kalium [3]) erhalten, das durch die Drehung und durch Bestimmung des Calciumgehaltes des zugehörigen Kalzsalzes identifiziert wurde. Damit dürfte die Konstitutionsformel für das Diacetonglucoseen einwandfrei wie oben angegeben bewiesen sein (3).

Die Ursache für die verschiedenen Drehungen des Diacetonglucoseens konnte nicht aufgeklärt werden. Eine fraktionierte Hochvakuumdestillation ergab eine Abhängigkeit der Drehung von der benützten Badtemperatur.

Wir nehmen an, daß bei der Destillation geringe Mengen der später aufgefundenen Monoacetonisorhamnonose entstehen, deren starke Linksdrehung ($[\alpha]_D^{18} = -106{,}7°$) diese Differenzen bedingt [4]).

3) Ohle und Erlbach, B. 62 S. 2759 (1929).

Fraktion	Badtemperatur	p	Drehung in $CHCl_3$
1	150—165°	0,25—0,18 mm	$[\alpha]_D^{18} = +137^0$
2	165—170°	0,15—0,10 mm	$[\alpha]_D^{18} = +135{,}5^0$
3	170—196°	0,20—0,10 mm	$[\alpha]_D^{18} = +133{,}7^0$

c) Reaktionen des Diacetonglucoseens.

Die Addition von Persäuren an die Doppelbindung führte nicht zu definierten Produkten. Untersucht wurde das Verhalten von Diacetonglucoseen gegen Perbenzoesäure und gegen Kaliumpersulfat. Als Reaktionsprodukte wurden mit Perbenzoesäure ein gelbliches Öl und Benzoesäure isoliert. Das Öl zeigte starke Reduktion von Fehlingscher Lösung und ließ sich auch durch längeres Kochen mit absolutem Methylalkohol nicht in ein Glykosid überführen. Mit Kaliumpersulfat ergaben sich ähnliche Verhältnisse. Die Titration mit $\frac{n}{10}$ Natronlauge erwies, daß praktisch schließlich die Gesamtmenge des Kaliumpersulfats als Kaliumbisulfat vorlag. In beiden Fällen dürften Acetonverbindungen der Gluconose die Reaktionsprodukte gewesen sein. Das erhaltene Öl kristallisierte auch nach längerem Stehen nicht.

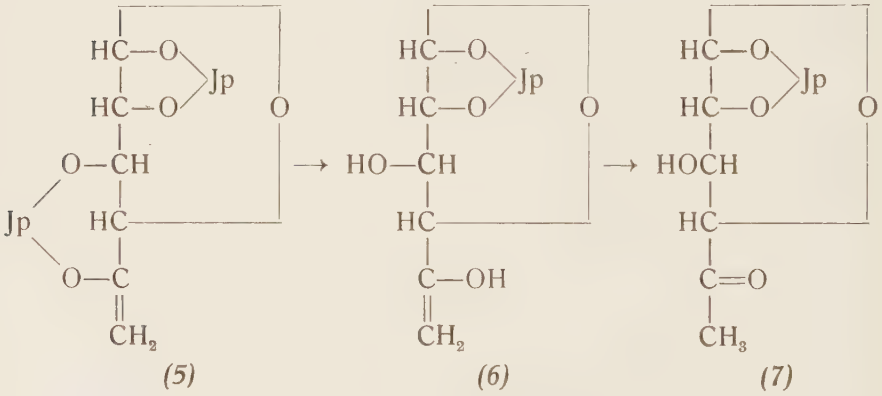
Bei der katalytischen Hydrierung der Doppelbindung wurde die berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen. Als Kontaktsubstanz wurde feinkörniges Palladium [5]) bzw. auf Bariumsulfat niedergeschlagenes Palladium [6]) benützt. Das erhaltene Gemisch von Methylpentosen kristallisierte nicht. Aus der Spaltung mit $\frac{n}{1}$ Schwefelsäure in alkoholischer Lösung resultierte ein Öl, das nur zum Teil in großen Plättchen kristallisierte. Eine Reinigung der Kristalle erwies sich als unmöglich, da aus keinem Lösungsmittel definierte Produkte zurückgewonnen werden konnten. Die möglichst weitgehend von anhaftendem Öl befreiten Kristalle zeigten gegen Fehlingsche Lösung nur schwache Reduktion. Wir nehmen daher an, daß diese Substanz ein Monoacetonzucker ist.

Es erschien uns nun von Interesse, das Verhalten des Diacetonglucoseens gegen Alkalien und Säuren zu prüfen. Alkali bewirkte keinerlei Veränderung. Eine Lösung von Diacetonglucoseen in Al-

4) Vgl. Helferich u. Himmen, Bd. 62, II, S. 2140 (1929). Auch das Diacetongalactoseen zeigt in Acetylentetrachlorid veränderliche Drehung.
5) Wieland, Tauß, Putnoky, B. 52 S. 1573 (1919).
6) Zimmer & Co., Dtsch. Reichspatent 252 136 (1912).

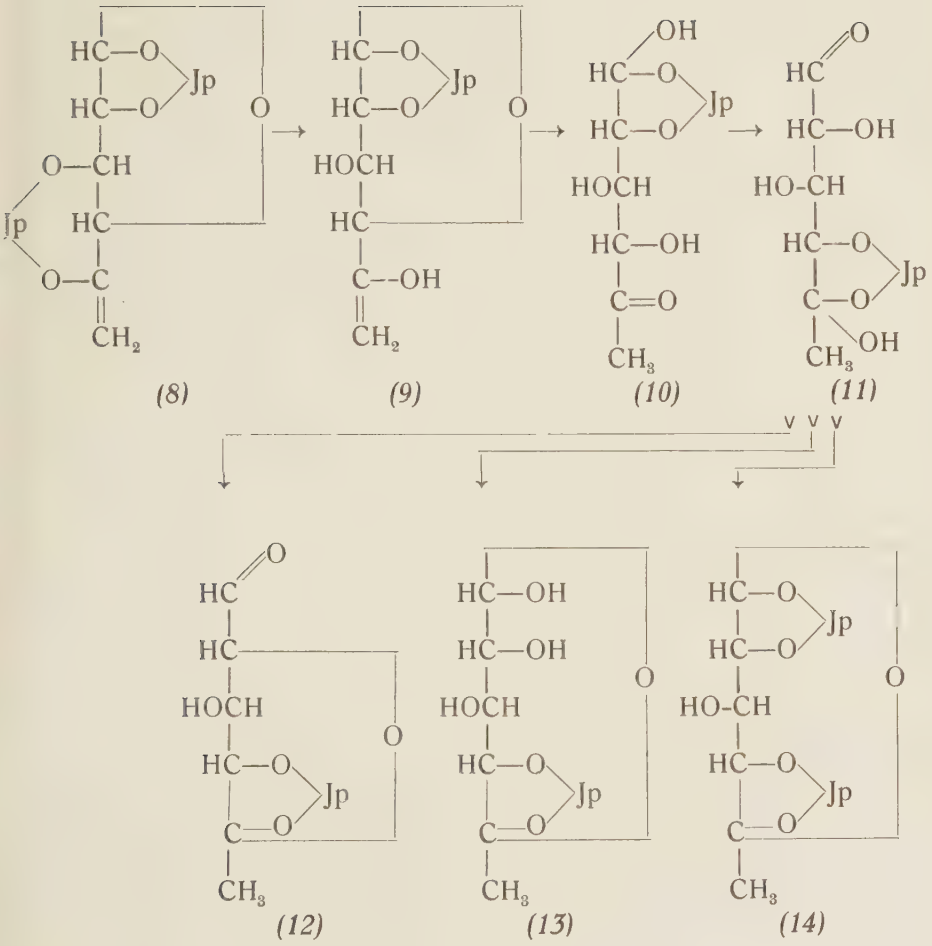
kohol wurde längere Zeit mit konzentrierter Kalilauge am Rückflußkühler gekocht, ohne daß die Drehung sich wesentlich verschob.

Bei Einwirkung von Säuren war vorauszusehen, daß eine Abspaltung von Aceton gleichzeitig eine Verschiebung der Stabilitätsverhältnisse im Molekül nach sich ziehen mußte. So war zu erwarten, daß bei Abspaltung des unteren Acetonrestes primär an C_5 eine Hydroxylgruppe auftreten würde. Dadurch entsteht aber die Enolform eines 5-Ketozuckers (6), die sich sofort in die Ketoform umlagert (7), d. h. in eine Monoacetonisorhamnonose.



(5) *(6)* *(7)*

Die Behandlung mit Säuren kann jedoch auch einen anderen Reaktionsverlauf bedingen. So gelingt es z. B., mit einer Lösung von Schwefelsäure in Aceton die α-Diacetonfructose in β-Diacetonfructose umzuwandeln, d. h. in einen Zucker, der an C_1 eine freie Hydroxylgruppe trägt. Es lag nun nahe, daß beim Diacetonglucoseen unter analogen Bedingungen (wasserfreies Aceton und konzentrierte Schwefelsäure) ein ähnlicher Prozeß stattfinden würde. Voraussetzung war allerdings hier die Öffnung des Sauerstoffringes, doch ist das furoide Ringsystem bekanntlich verhältnismäßig labil. Es war daher anzunehmen, daß diese Operation zu einem Zucker mit freier Aldehydgruppe führen würde, dessen Konstitution dann die Möglichkeit eröffnete, zu Fructonosederivaten zu gelangen. Die Umlagerung wäre wie folgt zu charakterisieren:



Zuerst wird die in Isostellung befindliche Isopropylidengruppe abgespalten, die ja gegen Säure besonders empfindlich ist (9). Die Enolform des 5-Ketozuckers lagert sich in die Ketoform um, und der furoide Sauerstoffring öffnet sich (10). Dadurch wird die Bindung des oberen Acetonrestes gelöst und gleichzeitig die Reacetonierung der Hydroxylgruppen von C_4 und C_5 ermöglicht (11). Die Stabilisierung des Moleküls kann nun einerseits erfolgen durch furoiden Ringschluß zwischen den Hydroxylgruppen an C_2 und C_5 unter Verbleiben der freien Aldehydgruppe an C_1 (12), andererseits

aber auch durch Ausbildung des pyroiden Sauerstoffringes zwischen C_1 und C_5 (13). Im letzten Fall müßte dann eine Reacetonierung zu (14) führen. Im Reaktionsgemisch würde sich demnach ein Gleichgewicht der Körper (12), (13), (14) einstellen.

Die Versuche zeigten aber, daß eine andere Umlagerung erfolgt. Als Produkte wurden isoliert: eine in Wasser leicht lösliche Substanz, eine in Wasser schwer lösliche Substanz und ein Schwefelsäurehalbester unbekannter Konstitution, der praktisch unlöslich in allen untersuchten organischen Lösungsmitteln und sehr leicht löslich in Wasser war. Auffällig war die sofort nach Zugabe der Säure erreichte Drehungskonstanz des Gemisches. Die Spaltungen und Umlagerungen müssen mit Geschwindigkeiten vor sich gehen, die denen von Ionenreaktionen sehr nahekommen.

3. Konstitutionsbeweis und Eigenschaften der Monoacetonisorhamnonose.

Die in Wasser leicht lösliche Verbindung kristallisierte nur schwierig, hatte eine Drehung von $[\alpha]_D^{18} = -106{,}7^0$ und den Schmelzpunkt 99—100°. Sie erwies sich als identisch mit einem Produkt, das bei der Spaltung des Diacetonglucoseens mit n/100 Schwefelsäure erhalten worden war. Der Beweis konnte durch Mischschmelzpunkt erbracht werden. Die Analyse dieses Zuckers paßte auf die Formeln (7) und (12). Von vornherein konnte Formel (12) ausgeschieden werden. Dieser Zucker müßte wegen der Aldehydgruppe sehr stark Fehlingsche Lösung reduzieren. Bei dem erhaltenen Produkt war das Reduktionsvermögen nur schwach ausgeprägt. Durch die Darstellung des Mono-p-Toluolsulfonats, des Monobenzoats und des Monoacetats konnte nachgewiesen werden, daß das Molekül nur eine reaktionsfähige Hydroxylgruppe enthielt. Der Zucker hat also die Struktur von Formel (7) und ist als 1,2 Monoacetonisorhamnonose anzusprechen. Die Derivate waren gut kristallisiert und gaben stimmende Analysenzahlen.

		Schmelzpunkt
3-p-Toluolsulfomonoacetonisorhamnonose	$[\alpha]_D^{18} = -99{,}6^0$	71°
3-Benzoylmonoacetonisorhamnonose	$[\alpha]_D^{18} = -71{,}4^0$	96°
3-Acetylmonoacetonisorhamnonose	$[\alpha]_D^{18} = -76{,}3^0$	65—66°

Bei der Acetylbestimmung nach Freudenberg[7]) für das Acetat wurde mehr Acetyl gefunden, als zu erwarten war. Berechnet waren für

7) A. 433 S. 230 (1923).

1 Acetyl = 17,63%,
2 Acetyl = 35,26%,
Gefunden wurden = 25,76%.

Die im Zuckerskelett befindliche $CO \cdot CH_3$-Gruppe wird also bei dieser Operation zu fast 50% abgespalten.

Mit Phenylhydrazin lieferte der Zucker ein gelbes Öl, das nicht kristallisierte.

Die Darstellung des 3-Schwefelsäureesters gelang nicht. Der Grund ist in der großen Alkaliempfindlichkeit der Monoaceton-isorhamnonose zu suchen. Wie ein Kontrollversuch ergab, genügt schon die immerhin schwache Basizität des Pyridins, um weitgehende Verharzung auszulösen.

Das bei der Spaltung mit konzentrierter Schwefelsäure erhaltene in organischen Lösungsmitteln praktisch unlösliche Produkt war zwar gut kristallisiert, konnte aber nicht gereinigt werden. Eine Umkristallisation erwies sich als unmöglich. Es schmolz bei 225° unter Zersetzung, reduzierte Fehlingsche Lösung, zeigte Sulfatreaktion und hinterließ beim Verkohlen einen Rückstand, der mit Wasser angefeuchtet sauer reagierte. Weitere Untersuchungen scheiterten an den geringen uns zur Verfügung stehenden Mengen dieser Substanz.

4. Eigenschaften der 1, 2-Monoaceton 3—7-Anhydro-7, 7'-Dimethylgluptonose[8]) und ihre Konstitutionsaufklärung.

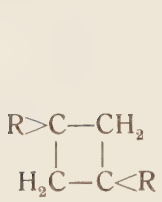
Der in Wasser schwer lösliche Körper zeichnete sich durch gutes Kristallisationsvermögen aus. Die Analyse ergab, daß es sich um ein Isomeres des Diacetonglucoseens handelte. Der Schmelzpunkt wurde zu 116—117° bestimmt, die Drehung in Chloroform zu

$$[\alpha]_D^{18} = +99{,}4^0.$$

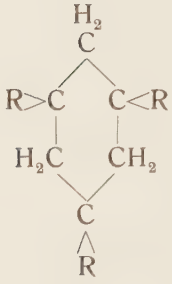
Die Substanz reduzierte nicht Fehlingsche Lösung und entfärbte auch nicht Brom-Chloroformgemische. Dieser letzte Befund ließ den Schluß zu, daß möglicherweise eine Polymerisation eingetreten sein könnte, etwa nach dem Schema:

---

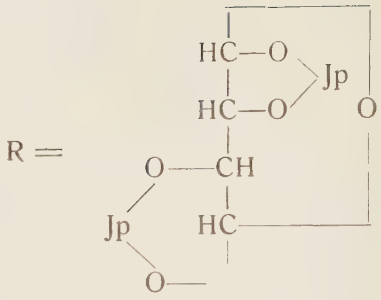
8) Zwecks Abkürzung bezeichnen wir diese Substanz als Monoacetondimethylgluptonose, zumal da Versuche zur Aufspaltung des Anhydroringes nicht gemacht wurden.



(15)



(16)



Die Molekulargewichtsbestimmung ergab jedoch das normale Molekulargewicht des Diacetonglucoseens.

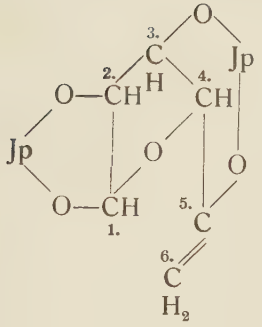
Kondensationsversuche des Diacetonglucoseens mit wasserfreiem Chlorzink bzw. Zinntetrachlorid verliefen negativ. Ein Gemisch von Diacetonglucoseen und Chlorzink, gelöst in wasserfreiem Aceton, wurde eine Stunde am Rückflußkühler gekocht, ohne daß eine Drehungsänderung festzustellen war. Mit Zinntetrachlorid trat sofort Verharzung ein.

Die einfachste Erklärung für diese Versuchsergebnisse wäre durch Ringschluß zwischen C_1 und C_6 gegeben. Vorbedingung hierzu wäre die Öffnung des furoiden Sauerstoffringes. Die Öffnung des Sauerstoffringes führt zur Ausbildung von zwei Hydroxylgruppen (18), von denen die an C_1 befindliche durch die Schwefelsäure verestert wird (19). Nach Addition von Schwefelsäure an die Doppelbindung C_5-C_6 (20) wird durch Abspaltung von Schwefelsäure einerseits der Ring zwischen C_1 und C_6 geschlossen, andererseits zwischen C_4 und C_5 ein Äthylenoxyd-Ringsystem ausgebildet (21). Eine Abspaltung von Aceton, Verlagerung des Sauerstoffringes und darauffolgende Reacetonierung könnte dann zu Formel (22) führen. Man würde also zu einem Derivat der hydroaromatischen Reihe gelangen. Die Titration des freien Zuckers nach Willstätter, Schudel und Göbel [9]) erwies aber die Anwesenheit von mindestens einer Aldehydgruppe. Eine Aromatisierung des Zuckers war demnach nicht erfolgt.

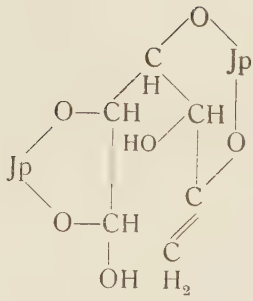
Die Monoacetonisorhamnonose konnte nicht als Zwischenprodukt angesehen werden. Dagegen sprach die Tatsache, daß eine Reacetonierung derselben unmöglich war.

Reaktionsfähige Hydroxylgruppen konnte das Molekül nicht enthalten. Weder bei Behandlung mit Pyridin-Acetanhydrid, noch beim

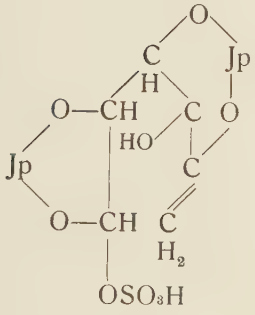
9) Willstätter und Schudel, B. 51 S. 780 (1918). — Göbel, Journ. of. Biol. Chem. 72 S. 801 (1927).



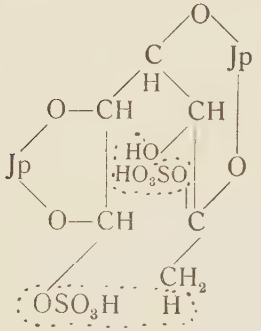
(17)



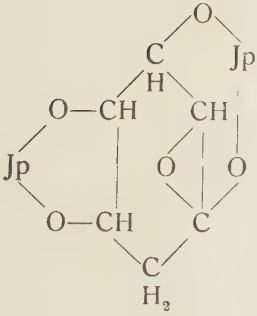
(18)



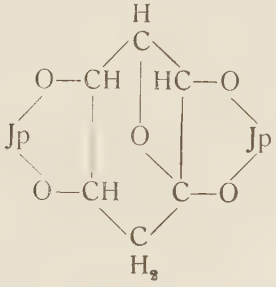
(19)



(20)



(21)

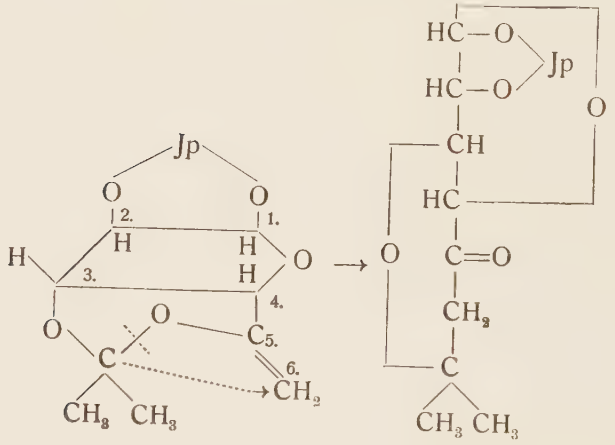


(22)

Erwärmen der Substanz mit Acetanhydrid konnte eine Acetylierung festgestellt werden.

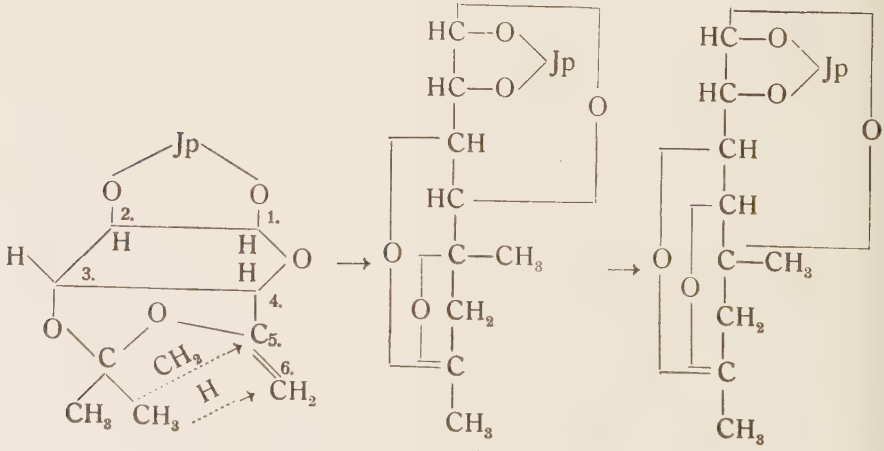
Es blieb nur übrig, eine Wanderung der unteren Isopropylidengruppe anzunehmen, doch mußte diese Umlagerung dann so erfolgt sein, daß keine Addition von Wasser im Molekül stattgefunden hatte. Dadurch waren die möglichen Formelbilder auf drei beschränkt.

1.

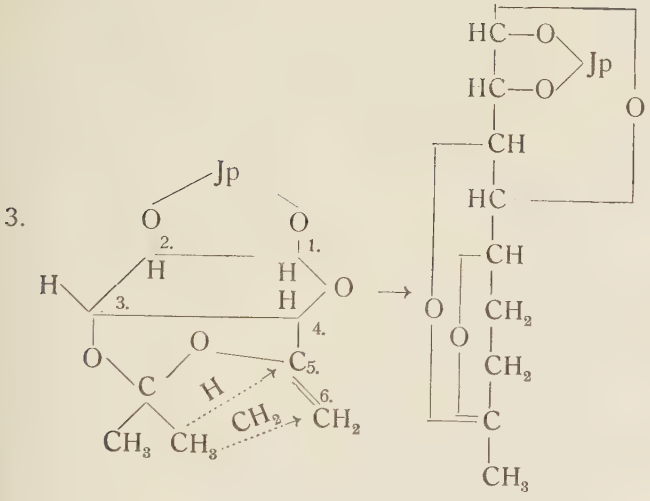


(23)

2.



(24) (25)

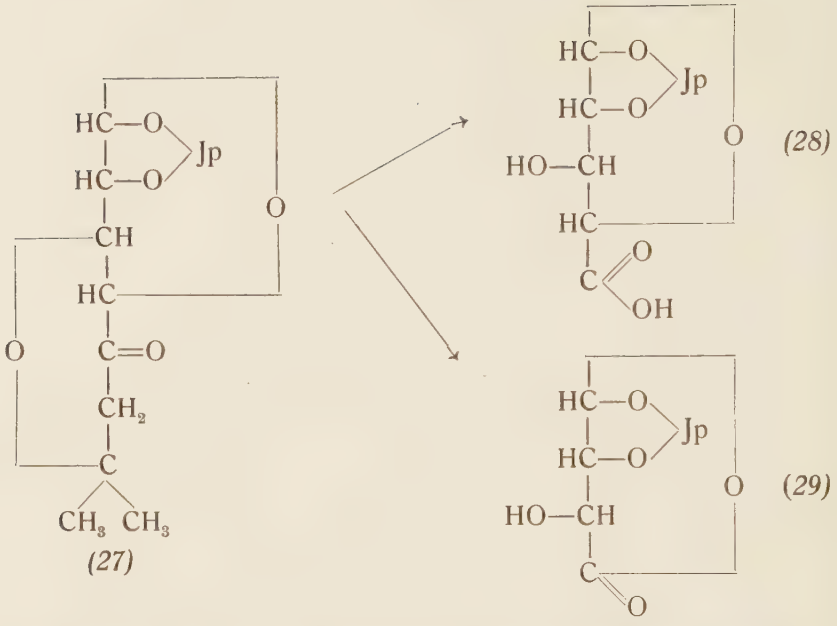


(26)

Von diesen schieden Formel (24), (25), (26) aus, da das Vorhandensein einer Ketogruppe im Molekül nachgewiesen werden konnte. Wir erhielten ein gutkristallisiertes Dinitrophenylhydrazon der Monoacetonnonose mit stimmenden Analysenzahlen.

Die weitere Konstitutionsaufklärung erwies sich als unerwartet schwierig. Die der Ketogruppe benachbarte CH_2-Gruppe sollte nach allen bisherigen Erfahrungen besonders reaktionsfähig sein. Es gelang jedoch nicht, eine Benzaldehydkondensation zu erzwingen.

Der oxydative Abbau mit Kaliumpermanganat lieferte nicht die erwarteten Ergebnisse. Der Angriffspunkt für das Oxydationsmittel ist durch die Ketogruppe in C_5 gegeben. Wir hatten aus dem Bau von Formel (23) geschlossen, daß die Enolisation zwischen C_5 und C_6 erfolgt. Man würde dann als gut beständiges Oxydationsprodukt zumindest die Monoacetonxyluronsäure (28) isolieren und damit die Konstitution von C_1-C_5 sicherstellen können. Bei Enolisation zwischen C_4 und C_5 ergibt sich ein ganz anderes Bild.



Hier entsteht als oberes Spaltprodukt intermediär das Lacton der Monoacetonerythruronsäure (29), das sehr unbeständig sein mußte. Nach Öffnung des Lactonringes war völlige Oxydation vorauszusehen.

Gearbeitet wurde in wässeriger bzw. Aceton-Lösung.

In wässeriger Lösung bei Wasserbadtemperatur verlief die Oxydation unter CO_2-Entwicklung äußerst heftig. Bei der Aufarbeitung des Reaktionsgutes wurde kein definiertes Produkt erhalten.

In Acetonlösung zeigte die Monoacetonnonose keinerlei bemerkbare Enolisation. Auch nach einstündigem Stehen mit Kaliumpermanganat war noch keine Reaktion eingetreten. Erst nach Zugabe von 1 ccm $\frac{n}{1}$ Kalilauge setzte die Oxydation ein und war nach kurzer Zeit beendet. Es ergab sich bei der Aufarbeitung, daß der größte Teil des Ausgangsmaterials unverändert geblieben war. Der Rest mußte völlig aufoxydiert worden sein. In der Tat ließ sich neben CO_2 einwandfrei nur Essigsäure nachweisen. Weder in wässeriger noch in Acetonlösung wurde bei der Oxydation Monoacetonxyluronsäure gefunden, die leicht an ihrem schwerlöslichen Kalksalz zu erkennen ist.

Ein Beweis für die angenommene Konstitution der Monoacetonnonose war aus diesen Befunden nicht abzuleiten, doch ließ sich

aus ihrem Verhalten gegen Benzaldehyd und bei der Oxydation schließen, daß die Enolisation zwischen C_4 und C_5 stattfindet.

Die quantitativen Acetonbestimmungen durch Destillation nach Elsner [10]) wiesen ebenfalls auf ein anormales Verhalten der Monoacetonnonose hin. Als Vergleichssubstanz diente β-Diacetonfructose. Gefunden wurde für

β-Diacetonfructose, Einwage: 0,0568 gr.
Verbrauch n/10 Jodlösung = 20,34 ccm
Monoacetonnonose, Einwage: 0,1137 gr.
Verbrauch n/10 Jodlösung = 33,10 ccm
Diacetonglucoseen, Einwage: 0,0569 gr.
Verbrauch n/10 Jodlösung = 25,52 ccm

Bei normalem Verlauf der Reaktion mußte der Einwage an Monoacetonnonose ein Verbrauch von etwa 20 ccm n/10 Jodlösung entsprechen. Beim Diacetonglucoseen wandelt sich ein Teil zur Monoacetonisorhamnonose um, die dann für den Mehrverbrauch verantwortlich zu machen ist. Diese Übereinstimmung von Diacetonglucoseen bzw. Monoacetonisorhamnonose und Monoacetonnonose ließ erwarten, daß eine Acetylbestimmung nach Freudenberg bei Monoacetonnonose Abspaltung von β-Methylcrotonsäure ergeben würde. Dies stände dann in Analogie zum Verhalten der 3-Acetyl-Monoacetonisorhamnonose, bei der eine Abspaltung von Acetyl aus dem Zuckerskelett nachgewiesen war. Tatsächlich wurde hierbei ein Verbrauch an $\frac{n}{4}$ Natronlauge festgestellt, der auf β-Methylcrotonsäure umgerechnet 10,56% ausmacht (theoretisch für 1 Mol. β-Methylcrotonsäure = 32,25%).

Versuche zur Darstellung des freien Zuckers führten nicht zu definierten Produkten. Bei den Spaltungen mit 50prozentiger Essigsäure bzw. $\frac{n}{1}$ Schwefelsäure in alkoholischer Lösung konnten nur Öle isoliert werden. Auch die Acetylierung der freien Nonose lieferte neben Verharzungsprodukten nur eine syrupöse Substanz.

Mit Phenylhydrazin erhielt ich in der Kälte zwar ein kristallines Produkt, doch konnte das Phenylhydrazon nicht gereinigt werden, da es sich aus keinem der untersuchten Lösungsmittel umkristallisieren ließ. Versuche zur Osazondarstellung ergaben verharzte Stoffe.

Die Aldehydgruppe konnte in der freien Nonose durch Titration nach Willstätter, Schudel und Göbel mit $\frac{n}{10}$ Jodlösung nachgewiesen werden. Sie ergab 23,94% Aldehyd (= 2 Mol. Jod). Dieser Wert

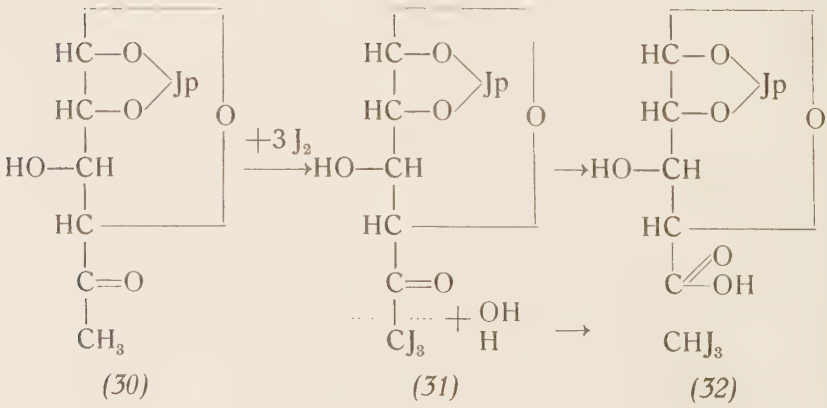
10) B. 61 S. 2364 (1928).

entsprach genau 2 Aldehydgruppen im Molekül (theoretisch für eine Aldehydgruppe = 11,98%, die Werte sind zum besseren Vergleich auf die Monoacetonnonose umgerechnet). Daß die freie Nonose nicht in 2 Aldehyde aufgespalten sein konnte, zeigte der Kontrollversuch mit der Monoacetonnonose. Hier wurde ein Verbrauch an Jodlösung festgestellt, der 14,34% Aldehyd (= 1,2 Mol. Jod) entsprach. In der Monoacetonnonose kann keine freie Aldehydgruppe vorhanden sein, da der Acetonzucker Fehlingsche Lösung nicht reduziert. Dieser Befund ließ daher einerseits auf eine innere Oxydation schließen, andererseits war er der Beweis dafür, daß die freie Nonose nur eine Aldehydgruppe enthält.

Bei einem Parallelversuch mit Monoacetonisorhamnonose wurde ein Verbrauch an Jodlösung gefunden, der 18,99% Aldehyd (= 1,3 Mol. Jod) entsprach (theoretisch für eine Aldehydgruppe = 14,35%). Die auftretende starke Jodoformbildung, die im Gegensatz zur freien Nonose beobachtet wurde, gab uns einen Einblick in diese Verhältnisse.

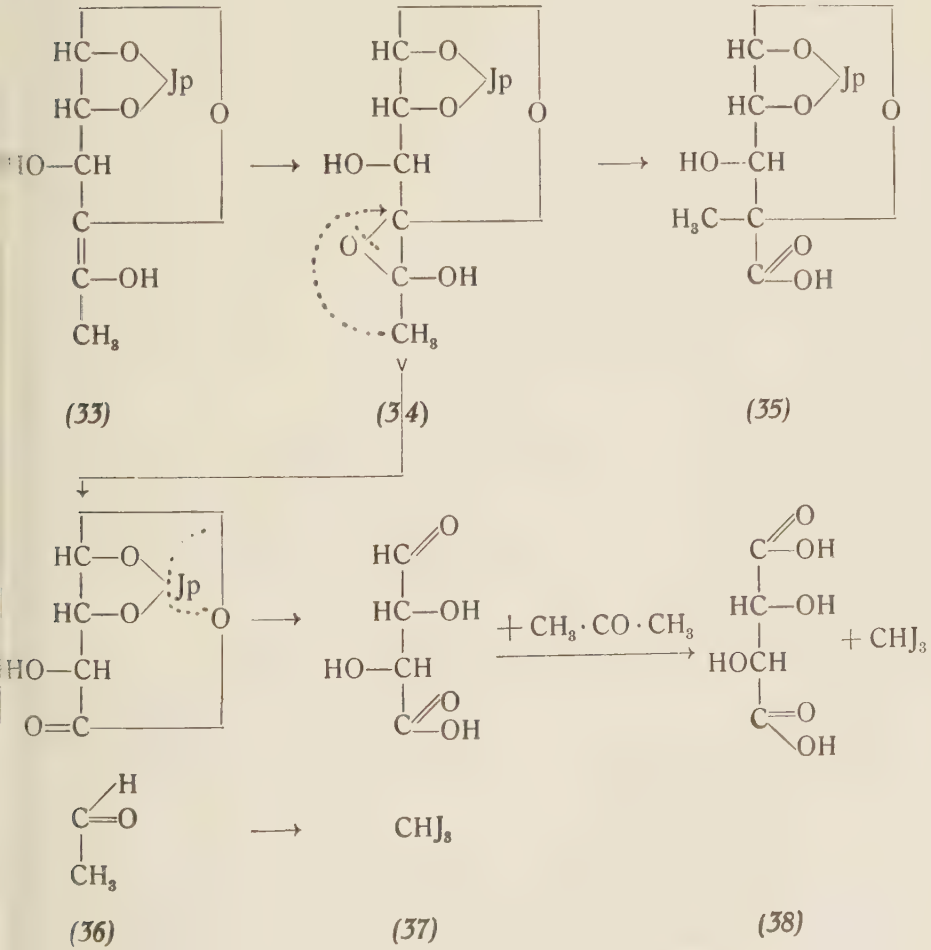
Bei normalem Verlauf der Jodoxydation war bei der Monoacetonisorhamnonose ein Körper zu erwarten (31), der leicht hydrolytisch zu Monoacetonxyluronsäure und Jodoform zerfallen mußte (32).

Doch sind hierzu 3 Mol. Jod notwendig, während beim Experiment nur etwa 1,3 Mol. verbraucht wurden. Die Aufklärung dieses Widerspruchs scheint mir durch die Enolisation zwischen C_4 und C_5 gegeben. Es wurde schon früher erwähnt, daß bei der Monoacetonisorhamnonose und bei der Monoacetonnonose im alkalischen Milieu



(30) (31) (32)

die Ausbildung der Enolform stark begünstigt wird, die der Oxydation dann den Angriffspunkt liefert. Diese bedingt in erster Phase eine Addition von Sauerstoff an die Doppelbindung (34) und dann indirekt eine Benzilsäureumlagerung im Molekül (35). Dadurch



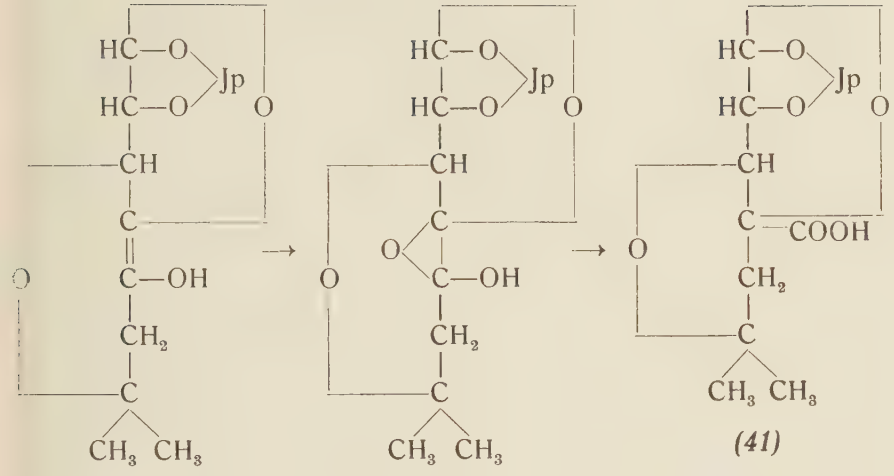
wird aber eine weitere Einwirkung des Oxydationsmittels unmöglich gemacht. Für diesen Prozeß ist demnach nur 1 Mol. Jod notwendig. Die Hydrolyse des in erster Phase erhaltenen Oxydationsproduktes (34) ergibt Acetaldehyd, der mit Jod in alkalischer Lösung Jodoform liefert. Die außerdem entstandene Monoacetonerythruronsäure kann im alkalischen Milieu nicht beständig sein, sondern muß nach Öffnung des Sauerstoffringes den Acetonrest verlieren (37) und so durch Oxydation der entstandenen Aldehydgruppe (38) noch 1 Mol. Jod verbrauchen. Die Jodoformbildung aus dem abgespaltenen Aceton erfordert ebenfalls Jodlösung. Insgesamt wären also für diesen Prozeß mindestens 8 Mol. Jod notwendig. Wir nehmen daher an, daß vorwiegend die Benzilsäureumlagerung stattfindet. Nur ein kleiner Teil der Monoacetonisorhamnonose wird zu Monoacetonxyluronsäure bzw. Erythruronsäure und Jodoform umgewandelt.

Die Willstätter-Schudel-Titration der Monoacetonnonose ergab einen Verbrauch von etwa 1,2 Mol. Jod. Auch hier dürfte die Hauptreaktion in der Addition von Sauerstoff an die Doppelbindung C_4-C_5 und darauffolgender Benzilsäureumlagerung zu sehen sein. Der Gesamtverbrauch an Jod beträgt in diesem Falle genau 1 Mol. Das Endprodukt (41) ist gegen weitere Einwirkung des Oxydationsmittels geschützt.

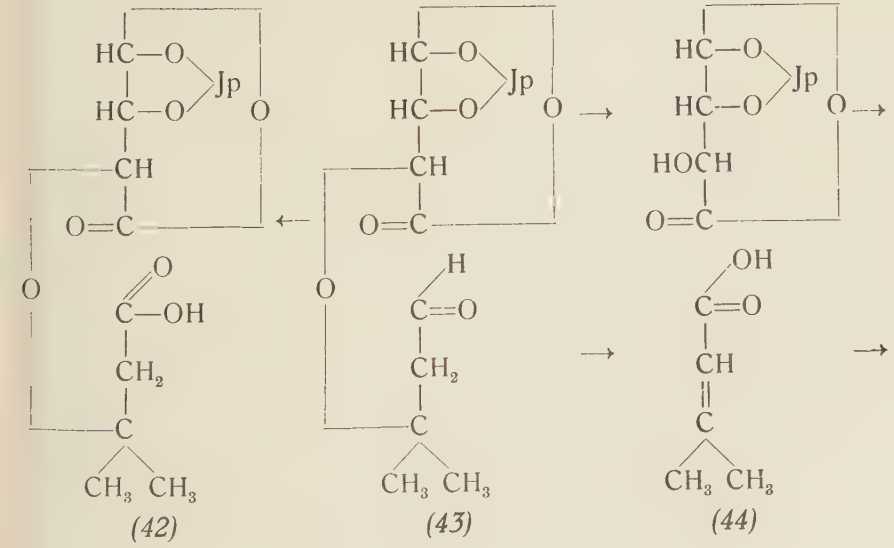
Tritt beim Additionsprodukt Spaltung zwischen C_4-C_5 (43) und Öffnung des pyroiden Sauerstoffringes ein, so werden, wie die Formelreihe (43), (44), (45), (46) zeigt, mindestens insgesamt 7 Mol. Jod benötigt. Das Verhalten der Monoacetonnonose ist im Prinzip analog dem der Monoacetonisorhamnonose. Vorwiegend erfolgt die Benzilsäureumlagerung, nur ein Bruchteil der Substanz wird gespalten und weiter oxydiert.

Bei der freien Nonose kann nach der Oxydation der Doppelbindung und der Aldehydgruppe (48) keine Spaltung des Moleküls stattfinden, wie sich aus dem Verbrauch von 2 Mol. Jod ergibt (1 Mol. für die Addition an die Doppelbindung C_4-C_5, 1 Mol. für die Oxydation der Aldehydgruppe). Die Stabilisierung des Moleküls wird auch hier, aber q u a n t i t a t i v, durch die Benzilsäureumlagerung bewirkt (49).

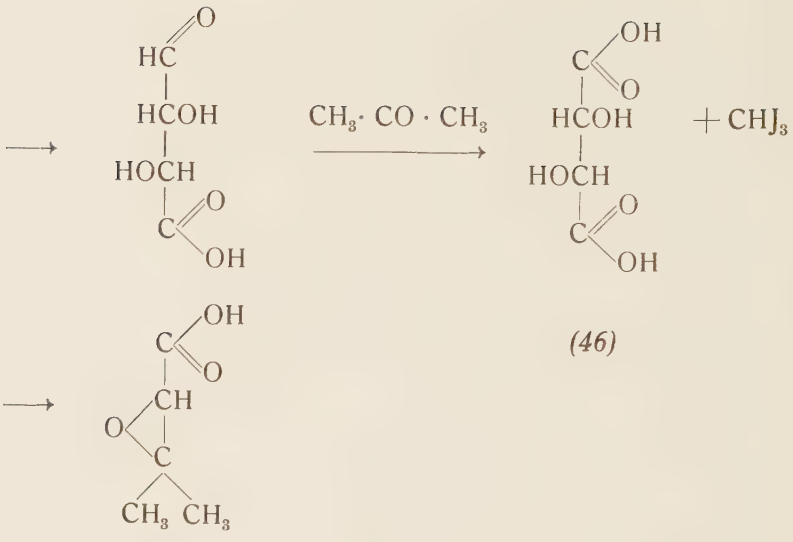
Bei Ausbildung des Diketons (50) müßte durch Enolisation zwischen C_3 und C_4 ein hydriertes Pyron-Derivat (51) entstehen, das im alkalischen Milieu unter Ringöffnung und Wasserabspaltung in einen stark ungesättigten Körper übergehen würde. Dieser erfordert ebenfalls Jodlösung, was nach dem Untersuchungsresultat nicht möglich sein kann.



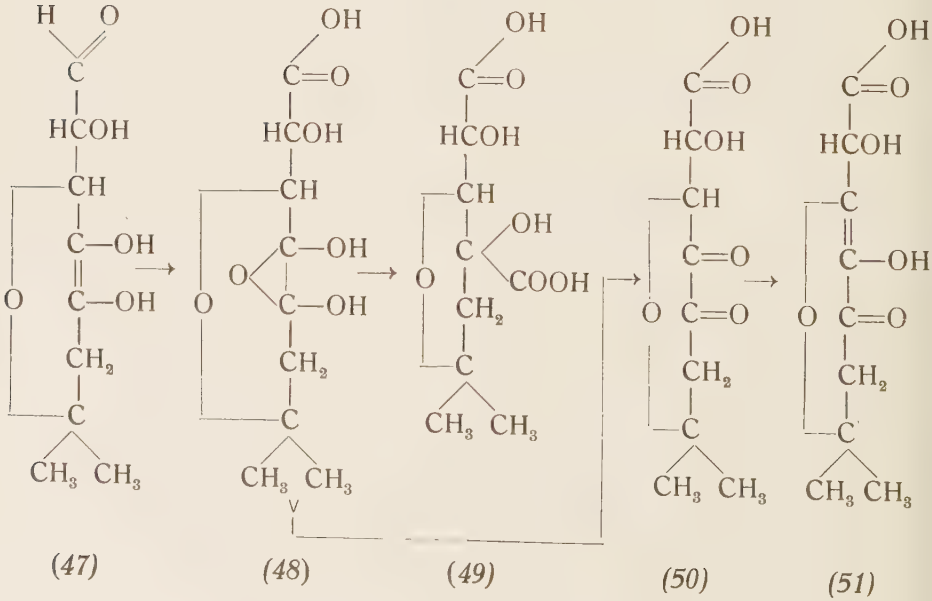
(39) (40) (41)



(42) (43) (44)



(45) (46)



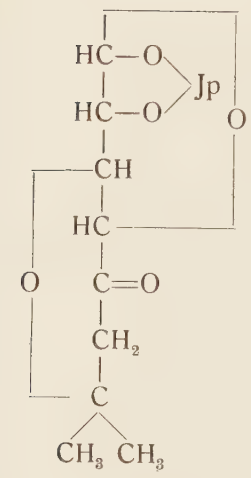
(47) (48) (49) (50) (51)

Die Enolisation zwischen C_4 und C_5 konnte durch die Ergebnisse der Versuche zur Darstellung des Isonitrosoketons (aus einer ätherischen Lösung der Monoacetonnonose mit metallischem Natrium und Isoamylnitrit) bewiesen werden. Bei diesen Versuchen wurden neben Ausgangsmaterial zwei Produkte isoliert: ein farbloses Öl, das in Wasser schwer löslich war, und ein tiefgelbes Öl, das bei Zugabe von verdünnter Schwefelsäure aus der wässerigen Lösung ausfiel. Das farblose Öl roch stark esterartig, löste sich leicht in Äther, reduzierte auch nach Kochen mit verdünnter Salzsäure nicht Fehlingsche Lösung und entfärbte nicht Brom-Chloroformlösung. Das tiefgelbe Öl reduzierte beim Erwärmen stark Fehlingsche Lösung, zeigte gegen Lackmus deutlich saure Reaktion und roch charakteristisch nach Fettsäuren. Bei der Verwendung von Äthylnitrit hatte der farblose Anteil einen stark ausgeprägten Geruch nach Baldrian, während der gefärbte Anteil dieselben Eigenschaften wie oben aufwies. Die erhaltenen Produkte konnten also nicht durch irgendwie geartete Umlagerungen des Isoamylnitrits entstanden sein, sondern mußten aus dem Zucker stammen. Damit war der Reaktionsverlauf gegeben.

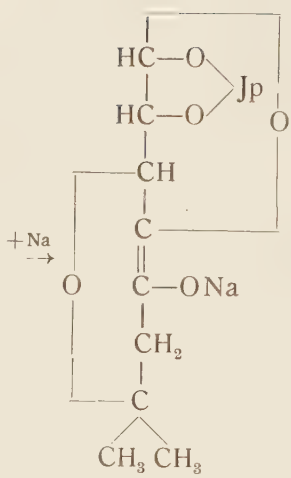
Metallisches Natrium bildet mit der Monoacetonnonose (52) das Enolat (53), das nun das Nitrit an die Doppelbindung addiert (54). Dieses Produkt lagert sich zur Stabilisierung in die aci-Form des Nitrosokörpers um unter gleichzeitiger Öffnung der Bindung zwischen C_4 und C_5 (55). Dadurch kann aber eine Sprengung des pyroiden Sauerstoffringes ausgelöst werden, die dann zwangsweise zu einer Hydroxamsäure der 4-Kohlenstoffreihe und einem Ester der β-Methylcrotonsäure (56) führen muß. Der β-Methylcrotonsäureester wird durch das Natriumsalz der Hydroxamsäure zum Isovaleriansäureester reduziert (57). Der Nachweis von Isovaleriansäure dürfte die Konstitution der Monoacetonnonose (52) sichergestellt haben. Er liefert den Beweis

1. für die Enolisation zwischen C_4 und C_5,
2. für die Konstitution von C_5-C_9, also auch für die Kettenverzweigung.

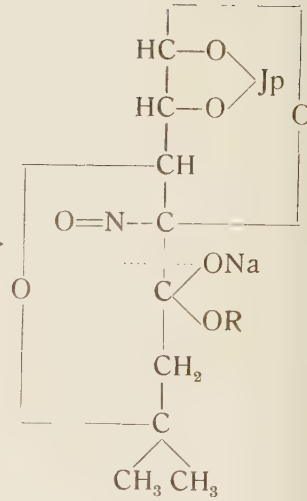
Die Nonose ist als Derivat einer 7,7′-Dimethylheptose aufzufassen. Eine Bezugnahme auf die bisherige Nomenklatur der Heptosen erscheint mir trotzdem nicht angebracht. Zwar geht auch diese auf die Hexosen als Grundsubstanzen zurück, doch ist sie durch das Prinzip charakterisiert, daß man sich die Heptosen aus den Hexosen durch Kettenverlängerung über C_1 hinaus entstanden vorstellt. Dadurch wird aber ein neues asymmetrisches Kohlenstoffatom geschaffen. Man müßte hier also zwischen α- und β-Form unterscheiden. Durch den Ersatz der Hydroxylgruppe 6 der Heptosen durch Wasser-



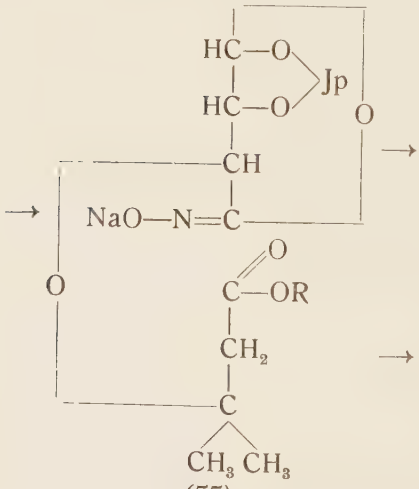
(52)



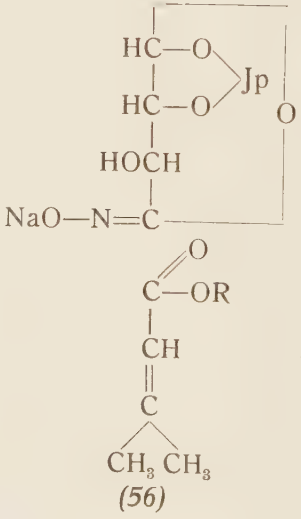
(53)



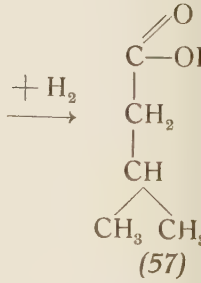
(54)



(55)



(56)



(57)

R = Jsoamyl- bzw. Äthylgruppe.

stoff wird die Asymmetrie dieses Kohlenstoffatoms vernichtet. Diese Faktoren bedingen, daß bei Anwendung der üblichen Namengebung der Heptosen die Beziehungen der 6-Desoxyheptosen zu denen der Hexosen überhaupt nicht mehr zum Ausdruck kommen. Ich schlage daher vor, dieser neuen Körperklasse eine Nomenklatur zu geben,

die die Beziehungen zu den Hexosen in einfacher und logischer Weise zum Ausdruck bringt.

Genau wie die Hexosen haben diese 6-Desoxyheptosen 4 asymmetrische Kohlenstoffatome, es sind also auch hier theoretisch 16 Stereomere zu erwarten. Jedes Isomerenpaar ist aber bei Anlehnung an die Namengebung der Hexosereihe in seiner Konfiguration festgelegt. Um diesen Zusammenhang einfach und klar zum Ausdruck zu bringen, schiebe ich in die Namen der Hexosen die beiden Buchstaben *pt* ein unter Weglassung der das Wortbild störenden Konsonanten und will damit sagen,

1. daß diese neuen Körper He*pt*osen sind,
2. daß sie sterisch analog der Bezugssubstanz gebaut sind,
3. daß sie aus den Hexosen durch Kettenverlängerung über C_6 entstanden gedacht werden können.

Es entsprechen demnach

die Aptose der Allose,
die Aptrose der Altrose,
die Gluptose der Glucose,
die Guptose der Gulose,
die Maptose der Mannose,
die Galaptose der Galactose,
die Iptose der Idose,
die Taptose der Talose.

Die oben dargestellte Heptose leitet sich demnach von der Gluptose ab und ist analog den Onosen der Hexosereihe als eine Gluptonose anzusehen. Die vollständige Bezeichnung wäre danach 1,2 Monoaceton 3,7 Anhydro 7,7′ Dimethylgluptonose.

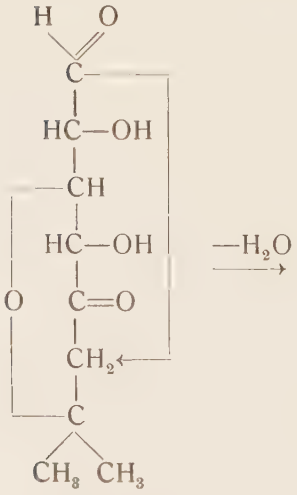
Die Ergebnisse der Benzaldehydkondensation und der Oxydation mit Kaliumpermanganat fügen sich zwanglos in das gewonnene Bild. Auch die Ähnlichkeit, die zwischen der Monoacetondimethylgluptonose und der Monoacetonisorhamnonose aufgefunden werden konnte, so z. B. das Verhalten der Acetonzucker bei der Willstätter-Schudel-Titration, findet in der gleichen Konstitution von C_1—C_6 eine befriedigende Erklärung. Bei einem Kontrollversuch mit Monoacetonisorhamnonose zur Darstellung des Isonitrosoketons unter den gleichen Bedingungen wie bei der Monoacetondimethylgluptonose wurde, wie zu erwarten war, der charakteristische Geruch nach Isoamylacetat wahrgenommen.

Eine weitere Überprüfung dieser Spaltung, die z. B. zur Darstellung der Erythruronsäure führen könnte, war wegen des schwierig zu beschaffenden Ausgangsmaterials leider nicht möglich. Insgesamt standen mir für diese Untersuchungen nur etwa 7 gr Substanz zur Verfügung.

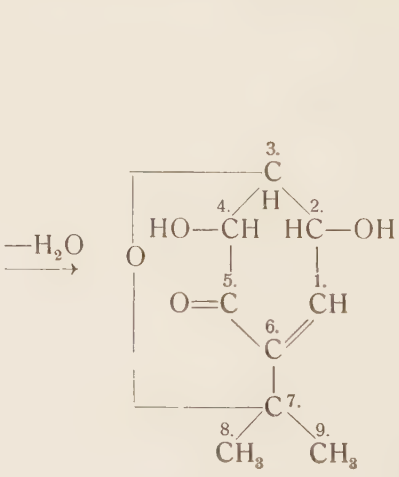
5. Biochemische Bedeutung der Ergebnisse.

Wie die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit zeigen, ist bei den Onosen die Tendenz ausgeprägt, unter Lösung der Bindungen zwischen C_4 und C_5 zu zerfallen. Diese Tatsache macht es sehr unwahrscheinlich, daß der glykolytische Zuckerabbau über Derivate der Onosereihe erfolgt. Eine Stütze für diese Anschauung wurde durch die erst kürzlich abgeschlossenen Studien von Ohle über die Saccharosonsäureumlagerung erbracht. Diese Untersuchungen legen die Bedingungen dar für den Eintritt jener Umlagerung bei Fructosederivaten mit sauren Gruppen. Hierbei findet gleichzeitig eine Wasserabspaltung statt, so daß als Endprodukt schließlich ein Keto-Aldehydzucker mit verzweigter Kette erhalten wird. Diese Zucker sind außerordentlich leicht oxydabel. Ich bin daher der Überzeugung, daß der biochemische Zuckerabbau nach einer der Saccharosonsäureumlagerung analogen Reaktion und nicht an Derivaten der Fructonose- bzw. Gluconosereihe erfolgt.

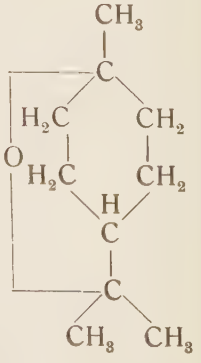
Auch in anderer Hinsicht sind die Untersuchungsresultate von Bedeutung. In der Monoacetondimethylgluptonose wurde ein Vertreter einer ganz neuen Körperklasse in der Zuckerchemie aufgefunden. Die nahen Beziehungen zur Chemie der Naturstoffe lassen diese Substanz als besonders interessant erscheinen. Die als Spaltstück nachgewiesene Isovaleriansäure kommt in der Natur sowohl im tierischen als auch pflanzlichen Organismus als Stoffwechselprodukt



(58)



(59)



(60)

vor. Ferner scheint bei der Dimethylgluptonose die Möglichkeit gegeben, durch Ringschluß (59), etwa nach dem unten angegebenen Schema, zu Derivaten der hydroaromatischen Reihe zu gelangen. Formel (59) zeigt die weitgehende Ähnlichkeit mit der Konstitution des Cineols (60). Schließlich wäre noch zu erwähnen, daß die im Zuckermolekül endständige $CH_3 \cdot C \cdot CH_3$-Gruppe in zahlreichen Naturprodukten aufgefunden worden ist. Diese Überlegungen lassen mit einer gewissen Berechtigung erwarten, daß das weitere Studium dieser Substanzen manches dazu beitragen wird, das Problem des Aufbaues von aromatischen und hydroaromatischen Verbindungen aus den Zuckern der Lösung näherzubringen.

Experimenteller Teil.

1. Ausgangsmaterial.

2½ kg feingepulverte Glucose werden in 50 l Aceton (spez. Gew. etwa 0,800) suspendiert, in einem emaillierten Kessel mit Eiskochsalzmischung auf etwa —10° abgekühlt und unter ständigem Rühren tropfenweise mit 2 l konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Die Temperatur des Gemisches soll bei dieser Operation +15° nicht überschreiten. Bei Zimmertemperatur ist die Glucose nach ca. 24 Std. unter ständigem Rühren gelöst. Die Lösung wird darauf wieder auf ca. —10° abgekühlt und mit NH_3-Gas aus einer Ammoniakbombe alkalisch gemacht. Nach 24 Std. wird das ausgefallene Ammoniumsulfat abgenutscht und das Aceton nach Prüfung auf alkalische Reaktion abdestilliert. Der Rückstand erstarrt. Die Kristalle werden mit konzentriertem Ammoniak zu einem dicken Brei verrieben, die Diacetonglucose abgesaugt und mit heißem Wasser gewaschen.

Zur Spaltung in Monoacetonglucose wird die Diacetonglucose in Portionen von 600 gr in 12 l Wasser aufgeschlemmt und unter Rühren mit 333 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Nach 55 Min. wird mit festem Calciumkarbonat möglichst weitgehend neutralisiert und der Rest der Säure mit wenigen Tropfen konzentrierter Kalilauge unschädlich gemacht. Das Filtrat des Calciumsulfats wird auf dem Dampfbad zur Trockne eingedampft.

Die so erhaltene unreine Monoacetonglucose wird direkt weiterverarbeitet. 165 gr Substanz werden in 330 ccm wasserfreiem Pyridin gelöst und portionsweise mit 144 gr p-Toluolsulfochlorid versetzt. Die hierbei auftretende Erwärmung darf Handwärme nicht überschreiten. Nach einstündigem Stehen wird das Pyridin im Vakuum bei 50° Badtemperatur möglichst weitgehend entfernt, der zurückbleibende Syrup mit 800 ccm Chloroform aufgenommen und die Lösung im Extraktor gewaschen, zuerst mit Wasser bis zur Neutralität, dann mit 2 l ca. $\frac{n}{1}$ Schwefelsäure und schließlich wieder mit Wasser bis zur Neutralität. Die so von Pyridin völlig befreite Chloroformschicht wird abgelassen und mit Calciumchlorid getrocknet. Nach mehrstündigem Stehen im Eisschrank wird dann die Chloroformverbindung der 6-p-Toluolsulfomonoacetonglucose abgesaugt und mit wenig eiskaltem Chloroform nachgewaschen. Durch Eindampfung des Filtrates im Vakuum bei ca. 25° und analoger Aufarbeitung kann die Ausbeute noch erhöht werden. Die erhaltene Chloroformverbindung der 6-p-Toluolsulfomonoacetonglucose wird ohne weitere Reinigung zur Reacetonierung verwendet.

Ein Gemenge von 185 gr Chloroformverbindung der 6-p-Toluolsulfomonoacetonglucose, 2500 ccm wasserfreiem Aceton und 250 gr wasserfreiem Kupfersulfat wird mit 6,25 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Nach 24stündigem Schütteln wird das Kupfersulfat abfiltriert, das Filtrat unter Kühlung mit Eis-Kochsalzmischung durch Ammoniakgas alkalisch gemacht und das ausgefallene Ammoniumsulfat ebenfalls durch Filtration abgetrennt. Nach Abdestillation des Acetons im Vakuum bei 40—50° Badtemperatur bleibt ein bräunlicher Syrup zurück, der mit vergälltem Alkohol aufgenommen und bis zur beginnenden Trübung tropfenweise mit Wasser versetzt wird. Beim Animpfen tritt Kristallisation ein. Die Zugabe von Wasser wird solange fortgesetzt, als die 6-p-Toluolsulfoisodiacetonglucose noch kristallin fällt. Die Fällung wird durch zweistündiges Stehen im Eisschrank vervollständigt. Die Umkristallisation des so erhaltenen Produktes aus 80prozentigem Alkohol liefert reinstes Material vom Schmelzpunkt +87°. Ausbeute: 87 gr 6-p-Toluolsulfoisodiacetonglucose = etwa 63% der Theorie.

2. Darstellung, Konstitutionsaufklärung und Eigenschaften des Diacetonglucoseens.

A. Darstellung des Diacetonglucoseens.

1. 5 gr 6-p-Toluolsulfoisodiacetonglucose und 10 gr Natronkalk wurden möglichst fein zerrieben miteinander gemischt und 1 Stunde lang auf 120° erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde mit Äther extrahiert und der Äther abdestilliert. Zurück blieb Ausgangsmaterial.

2. 5 gr 6-p-Toluolsulfoisodiacetonglucose und 10 gr Natronkalk wurden im Vakuum ½ Std. auf 160° erwärmt. Die Aufarbeitung wie bei 1 ergab Ausgangsmaterial.

3. 1 gr 6-p-Toluolsulfoisodiacetonglucose und 2 gr Chinolin wurden langsam (in ½ Std.) auf 160° erwärmt. Die Lösung färbte sich tief dunkelrot.

4. Die Lösung von 1 gr 6-p-Toluolsulfoisodiacetonglucose und 2 gr Pyridin wurde ½ Std. bei 160° gehalten. Zurückgewonnen wurde Ausgangsmaterial.

5. Ein inniges Gemenge von 1 gr 6-p-Toluolsulfoisodiacetonglucose und 2 gr Bariumoxyd wurde ½ Std. auf 160° erwärmt. Die Aufarbeitung wie bei 1 ergab Ausgangsmaterial.

6. 0,5 gr 6-p-Toluolsulfoisodiacetonglucose wurden mit 1 gr Calciumoxyd fein zerrieben und im Säbelkolben bei einem Druck von 0,2—0,3 mm langsam erwärmt. Keine sichtbare Destillation. Bei 230° Badtemperatur trat Zersetzung ein.

7. Eine gut verriebene Mischung von 2,8 gr 6-p-Toluolsulfoisodiacetonglucose und 5,6 gr Natronkalk wurde im Hochvakuum bei 0,3 mm Druck der Destillation unterworfen. Badtemperatur 170 bis 180°. Langsam ging ein farbloses dickflüssiges Öl über, das Brom-Chloroformlösung entfärbte und Fehlingsche Lösung nicht reduzierte.

Drehung in Chloroform
(5 ccm), (1 dcm Rohr). Einwage: 0,2460 gr

$$\alpha = +6{,}63^0 \quad [\alpha]_D^{18} = +134{,}7^0$$

8. Die Hochvakuumdestillation von 10 gr 6-p-Toluolsulfoisodiacetonglucose und 20 gr Natronkalk bei p = 0,3 mm und Badtemperatur = 195° ergab 2,1 gr Öl. Der Natronkalk wurde bei diesem und allen folgenden Ansätzen ½ Std. lang bei 200° im Hochvakuum getrocknet.

Drehung in Chloroform
(5 ccm), (1 dcm Rohr). Einwage: 0,1810 gr

$$\alpha = +4{,}67^0 \quad [\alpha]_D^{18} = +129{,}0^0$$

9. 10 gr 6-p-Toluolsulfoisodiacetonglucose und 20 gr getrockneter Natronkalk ergaben bei p = 0,3 mm und 200° Badtemperatur 3,5 gr Öl = ca. 60% der Theorie.

Drehung in Chloroform
(5 ccm), (1 dcm Rohr). Einwage: 0,1946 gr

$$\alpha = +5{,}09^0 \quad [\alpha]_D^{18} = +130{,}8^0$$

10. Ein Gemisch von 10 gr 6-p-Toluolsulfoisodiacetonglucose und 20 gr Natronkalk wurde im Hochvakuum bei 0,10—0,25 mm Druck destilliert. Die Badtemperatur wurde langsam erhöht, so daß drei Fraktionen aufgefangen werden konnten.

Fraktion I. Badtemperatur 150—165°, p = 0,25—0,18 mm.
Drehung in Chloroform
(5 ccm), (1 dcm Rohr). Einwage: 0,2015 gr

$$\alpha = +5{,}52^0 \quad [\alpha]_D^{18} = +137^0$$

Fraktion II. Badtemperatur 165—170°, p = 0,15—0,10 mm.
Drehung in Chloroform
(5 ccm), (1 dcm Rohr). Einwage: 0,2550 gr

$$\alpha = +6{,}91^0 \quad [\alpha]_D^{18} = +135{,}5^0$$

Fraktion III. Badtemperatur 170—196°, p = 0,20—0,10 mm.
Drehung in Chloroform
(5 ccm), (1 dcm Rohr). Einwage: 0,2259 gr

$$\alpha = +6{,}04^0 \quad [\alpha]_D^{18} = +133{,}7^0$$

Gesamtausbeute = 3,4 gr = 58% der Theorie. Dauer der Destillation ca. 8 Stunden.

11. Bei allen folgenden Versuchen wurde das Verhältnis 6-p-Toluolsulfoisodiacetonglucose zu Natronkalk auf 1 : 3 erhöht. Zur Entfernung von mitgerissenem Natronkalk wurde das erhaltene Öl nochmals im Hochvakuum destilliert.

Die Destillation von 5 gr 6-p-Toluolsulfoisodiacetonglucose mit 15 gr getrocknetem Natronkalk bei 0,2 mm Druck und 180—190° Badtemperatur ergab 1,650 gr Öl = 56,5% der Theorie.
Drehung in Chloroform
(5 ccm), (1 dcm Rohr). Einwaage: 0,2096 gr

$$\alpha = +5{,}20^0 \quad [\alpha]_D^{18} = +126{,}5^0$$

Analyse:
4,570 mg Substanz = 9,930 mg CO_2, 3,040 mg H_2O
$C_{12}H_{18}O_5$ (242, 144).
Berechnet: 59,47% C, 7,49% H.
Gefunden: 59,26% C, 7,44% H.

Nach ca. dreimonatigem Stehen kristallisierte das aus der Destillation 7 erhaltene Öl. Schmelzpunkt: 36—37°.

Die Kristalle waren sehr leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzin, Benzol, Alkohol und unlöslich in Wasser. Aus allen Lösungsmitteln wurde jedoch nur Öl zurückerhalten. LetzteSpuren von Lösungsmitteln wurden hartnäckig festgehalten und genügen, um die Kristallisation zu verhindern. Die bei der Destillation erhaltenen Produkte kristallisierten nach Animpfen schnell und vollständig durch.

Im weiteren Verlauf der Arbeit konnte die Ausbeute an Diacetonglucoseen auf durchschnittlich 70% der Theorie gesteigert werden.

B. Konstitutionsaufklärung des Diacetonglucoseens.

1. Vergleichende Bromtitration von Diacetongalactoseen und Diacetonglucoseen.

a) Darstellung von Diacetongalactoseen.

5 gr 6-p-Toluolsulfodiacetongalactose wurden mit 10 gr gutgetrocknetem Natronkalk fein zerrieben und bei 240—245° Badtemperatur und 0,15 mm Druck destilliert. Um das Verstäuben des

Gemisches zu verhindern, wurde ein Glaswollepfropfen vorgelegt. Im Säbel kristallisierte das Diacetongalactoseen aus. Ausbeute: 0,8 gr. Schmelzpunkt: 87°.

b) Einstellung der Brom-Alkohollösung.

Eine genau abgemessene Menge Brom-Alkohollösung wird mit wässerigem Jodkali versetzt, mit verd. Schwefelsäure angesäuert und das ausgefallene Jod mit n/10 Natriumthiosulfatlösung titriert. Als Indikator diente Stärkelösung.

19,94 ccm C_2H_5OH-Br_2-Lösung verbrauchten 14,00 ccm n/10 $Na_2S_2O_3$-Lösung. Daraus ergibt sich

$$\log f = 0{,}84640 - 1.$$

Die Einstellung wurde kurz vor der Titration vorgenommen.

c) Titration von Diacetongalactoseen und Diacetonglucoseen.

Eingewogene Mengen von Diacetongalactoseen und Diacetonglucoseen wurden in Chloroform gelöst und mit der eingestellten Brom-Alkohollösung auf gerade Gelbfärbung titriert.

c 1) Diacetongalactoseen.

0,1771 gr verbrauchten 23,55 ccm Brom-Alkohollösung. Daraus berechnet sich für die angewandte Diacetongalactoseenmenge $x =$ 0,2002 gr oder in Prozentzahlen (bezogen auf die Einwage)

$$x = 113{,}0\%.$$

0,2240 gr verbrauchten 30,05 ccm Brom-Alkohollösung. Daraus ergibt sich $x = 0{,}2555$ gr und in Prozenten (bezogen auf die Einwage)

$$x = 114{,}0\%.$$

c 2) Diacetonglucoseen.

0,2183 gr verbrauchten 29,48 ccm Brom-Alkohollösung. Daraus errechnet sich für die angewandte Menge Diacetonglucoseen $x =$ 0,2506 gr oder in Prozenten (bezogen auf die Einwage)

$$x = 114{,}8\%.$$

2. Ozonisation des Diacetonglucoseens.

a) 1,3 gr Diacetonglucoseen wurden in 20 ccm Aceton, das in üblicher Weise mit Kaliumpermanganat rektifiziert worden war, gelöst, mit Eis-Kochsalzmischung gekühlt und durch die Flüssigkeit ½ Std. lang Ozon durchgeleitet. Die Lösung entfärbte nur sehr langsam Brom-Alkohollösung. Darauf wurde mit Wasser verdünnt und die entstandene Säure mit 1, 6-n-Kalilauge neutralisiert. Bei Zugabe

von 3,36 ccm trat schon alkalische Reaktion ein. Mit Calciumchloridlösung fiel ein schön kristallisiertes Salz aus, das sich nur schwer aus heißem Wasser umkristallisieren ließ.

b) Eine Lösung von 0,9 gr Diacetonglucoseen in 20 ccm vorbehandeltem Aceton wurde wie bei a ozonisiert und mit 1,6-n-Kalilauge neutralisiert. Zugegeben wurde die theoretisch berechnete Menge Kalilauge = 4,66 ccm (1 Mol. Diacetonglucoseen = 2 Mol. KOH), obwohl die Lösung schon nach Zutropfung von 3 ccm alkalisch reagierte. Zur Zerstörung des Ozonids wurde die Flüssigkeit auf dem Wasserbad erhitzt, bis Jodkalium-Stärkepapier nicht mehr gebläut wurde. Nachdem das Aceton und Wasser im Vakuum bei 50° Badtemperatur entfernt worden war, blieb ein bräunliches, trübes, zähes Öl zurück, das mit 25 ccm verg. Alkohol aufgenommen wurde. Aus der Lösung fiel nach kurzem Anreiben ein gutkristallisiertes Salz aus. Die Kristallisation wurde durch Kühlung mit Eiswasser vervollständigt. Ausbeute an monoacetonxyluronsaurem Kalium = 0,800 gr = 88,9% der Theorie.

Drehung in Wasser
(10 ccm), (1 dcm Rohr). Einwage: 0,6230 gr.

$$\alpha = -2{,}55^0 \quad [\alpha]_D^{18} = -40{,}9^0$$

Zur Identifizierung wurde mit der berechneten Menge Calciumchlorid das Calciumsalz gefällt.

c) 1 gr Diacetonglucoseen wurde in 20 ccm vorbehandeltem Aceton gelöst und durch die Lösung ½ Std. lang Ozon durchgeleitet. Eine Probe entfärbte nur sehr langsam Brom-Alkohollösung. Die Flüssigkeit wurde mit 1, 6-n-Kalilauge neutralisiert. Als Indikator diente Phenolphthalein. Nach Verbrauch von 4,20 ccm reagierte die Lösung neutral. Durch weitere Zugabe von 0,30 ccm wurde das Gemisch schwach alkalisch gemacht, das Aceton im Vakuum bei Zimmertemperatur abdestilliert, um Kondensationsprodukte zu vermeiden, und schließlich das Wasser im Vakuum bei 40° Badtemperatur entfernt. Der Rückstand kristallisierte durch. Die Kristalle wurden auf dem Wasserbad mit wenig verg. Alkohol erwärmt und aus dem Kolben gespült. Durch Kühlung mit Eis-Kochsalzmischung wurde die Kristallisation vervollständigt. Die Kristalle wurden abfiltriert, mit wenig kaltem verg. Alkohol nachgewaschen und getrocknet. Ausbeute: 0,9443 gr = 94,4% der Theorie.

Drehung in Wasser
(5 ccm), (1 dcm Rohr). Einwage: 0,1881 gr.

$$\alpha = -1{,}90^0 \quad [\alpha]_D^{18} = -50{,}5^0$$

Drehung des monoacetonxyluronsaurem Kaliums nach Ohle und Erlbach [11])

$$[\alpha]_D^{18} = -51{,}1^0$$

Mit der berechneten Menge Calciumchlorid wurde in wässeriger Lösung das Calciumsalz gefällt, abfiltriert, getrocknet und zur weiteren Idenfizierung eine Calciumbestimmung gemacht.

Analyse:
0,2132 gr Substanz = 0,0655 gr $CaSO_4$
$C_{16}H_{22}O_{12}Ca$ (446, 246).
Berechnet: 8,98% Ca.
Gefunden: 9,04% Ca.

C. Eigenschaften des Diacetonglucoseens. Das Verhalten des Diacetonglucoseens gegen konzentr. Kalilauge, Zinntetrachlorid und Chlorzink.

1. Eine Lösung von 1 gr Diacetonglucoseen in 30 ccm Alkohol wurde am Rückflußkühler auf dem Wasserbad erwärmt und mit 10 ccm konzentrierter Kalilauge versetzt. Das Diacetonglucoseen fiel als Öl aus und ging auch nach längerem Erwärmen nicht wieder in Lösung.

2. Ein Gemisch von 1 gr Diacetonglucoseen, 20 ccm Alkohol und 1 ccm konzentrierter Kalilauge wurde 7 Std. am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur war die Drehung der klaren Lösung (1 dcm Rohr)

$$\alpha = +6{,}80^0 \quad [\alpha]_D^{20} = +142{,}8^0$$

Das Diacetonglucoseen war also nicht verändert worden.

3. 1 gr Diacetonglucoseen wurde in 10 ccm Chloroform gelöst (frei von Alkohol) und 1 gr wasserfreies Zinntetrachlorid zugegeben. Es trat sofort Gelbfärbung der Lösung ein unter Ausfällung einer weißen Substanz. Das Reaktionsprodukt wurde schnell tiefrot, untermischt mit einem zähen schwarzen Öl.

4. Zu einer Lösung von 1 gr Diacetonglucoseen in 25 ccm wasserfreiem Aceton wurde 1 gr wasserfreies Zinkchlorid zugegeben und das Gemisch 10 Min. bei Wasserbadtemperatur gehalten. Nach Abkühlung ergab die Drehung (1 dcm Rohr)

$$\alpha = +6{,}21^0 \quad [\alpha]_D^{20} = + \text{ca. } 155^0,$$

daß unverändertes Diacetonglucoseen vorlag.

11) B. 62 S. 2759 (1929).

Additionsversuche mit Diacetonglucoseen.

1. Benzopersäure.

a) 1,3 gr Diacetonglucoseen wurden in 20 ccm Chloroform gelöst und die berechnete Menge kurz vor Gebrauch titrierter Perbenzoesäure-Chloroformlösung (1 Mol. Diacetonglucoseen = 1 Mol. Perbenzoesäure) zugegeben. Nach einer Stunde fiel die Prüfung auf Perbenzoesäure mit Jodkalium-Stärkepapier und verdünnter Schwefelsäure positiv aus. Daher wurde durch die Lösung eine Stunde lang Äthylen durchgeleitet, um den Überschuß an Benzopersäure zu entfernen. Doch fiel auch dann die Reaktion auf Persäure positiv aus, ebenfalls nach weiterem 16stündigen Stehen der Lösung. Sie wurde daher mit Natriumbikarbonatlösung zweimal durchgeschüttelt (Gasentwicklung), dann zweimal mit Wasser gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet. Nach Abdampfen des Chloroforms im Vakuum bei Zimmertemperatur blieb ein bräunliches Öl zurück.

b) Eine Lösung von 4,5 gr Diacetonglucoseen in 45 ccm Chloroform wurde mit einem Unterschuß (5%) der berechneten Menge Perbenzoesäure-Chloroformlösung versetzt. Nach 24 Std., die Reaktion auf Perbenzoesäure war negativ, wurde das Reaktionsgemisch im Vakuum bei Zimmertemperatur eingeengt. Es trat teilweise Kristallisation ein. Die Kristalle wurden abgesaugt und mit wenig Chloroform nachgespült. Sie reduzierten nicht Fehlingsche Lösung, auch nicht nach Kochen mit verd. Salzsäure. Sie waren in heißer Salzsäure löslich und kristallisierten beim Erkalten wieder aus. Schmelzpunkt: 119—120°. Bensoesäure.

Das Filtrat der Kristalle zeigte starke Reduktion von Fehlingscher Lösung. Nach Entfernung des Chloroforms blieb ein gebliches Öl zurück. Dieses wurde in 50 ccm absol. Methanol gelöst, die trübe Lösung mit Tierkohle geklärt und am Rückflußkühler auf dem Wasserbade 14 Std. gekocht. Das nach Entfernung des Methanols (im Vakuum bei 25° Badtemperatur) erhaltene Öl reduzierte stark Fehlingsche Lösung und kristallierte auch nach sechswöchigem Stehen nicht.

c) 3,9 gr Diacetonglucoseen wurden in 40 ccm Chloroform gelöst, das vorher sorgfältig vom Äthylalkohol befreit worden war, und mit einem Unterschuß (5%) der berechneten Menge Perbenzoesäure-Chloroformlösung versetzt. Zur Darstellung der Perbenzoesäure war Natriummethylat statt Natriumäthylat verwendet, außerdem auch hier das Chloroform sorgfältig vom Äthanol befreit worden. Nach 24 Std. war die Perbenzoesäurereaktion nur noch ganz schwach. Die Lösung wurde mit Eis-Kochsalzmischung auf — 5° abgekühlt und

langsam eine auf 0° abgekühlte Lösung von 1,3 gr Natrium in 40 ccm absol. Methanol zugetropft. Um das Methanol ganz wasserfrei zu erhalten, war es vorher über Natrium bzw. Natriummethylat destilliert worden. Das Gemisch wurde sofort gelb und Natriumbenzoat fiel aus. Nach 2 Std. war die Farbe nach dunkelbraun umgeschlagen.

Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser bis zur Entfärbung der Chloroformmischung extrahiert. Die wässerigen Extrakte reduzierten stark Fehlingsche Lösung. Die Chloroformschicht wurde über Calciumchlorid getrocknet und im Vakuum bei 25° eingedampft. Zurück blieb ein brauner Syrup, der auch nach längerem Stehen nicht kristallisierte.

2. Kaliumpersulfat.

1,0104 gr Diacetonglucoseen wurden in 44 ccm Isobutylalkohol gelöst und mit einer Lösung der berechneten Menge Kaliumpersulfat (1 Mol. Diacetonglucoseen = 1 Mol. Kaliumpersulfat) = 1,1182 gr in 55 ccm Wasser versetzt. Der Wirkungsgrad des Kaliumpersulfats war durch Titration mit Oxalsäure und Kaliumpermanganat bestimmt worden. Als Indikator diente Neutralrot.

Bei Zimmertemperatur war die Reaktionsgeschwindigkeit sehr gering. Nach 24 Std. Schütteln wurden zur Neutralisation ca. 2,3 ccm $\frac{n}{10}$ Natronlauge gebraucht. Es wurde daher bei Brutraumtemperatur gearbeitet. Bei Abspaltung von 1 Mol. Kaliumbisulfat müßten theoretisch 41,37 ccm $\frac{n}{10}$ Natronlauge zur Neutralisation notwendig sein, doch wurden im ganzen ca. 80 ccm $\frac{n}{10}$ Natronlauge verbraucht. Dauer des Versuches 15 Tage.

Katalytische Hydrierung des Diacetonglucoseens.

1. 1,2 gr Diacetonglucoseen wurden in 15 ccm absol. Alkohol gelöst und mit 0,0630 gr Palladium[12]) als Katalysator und weiteren 15 ccm absol. Alkohol in die Schüttelente gespült. Nach 1½ Std. war der Verbrauch an Wasserstoff ca. 100 ccm, der sich auch nach weiterem einstündigen Schütteln nicht mehr erhöhte. Das Palladium wurde abfiltriert, und die alkoholische Lösung im Vakuum bei 35 bis 40° Badtemperatur eingedampft. Zurückblieb ein farbloses Öl, das leichtlöslich war in Essigester, Alkohol und Äther. Kristallisation trat auch nach längerem Stehen nicht ein. Das Öl wurde daher im Hochvakuum bei p = 0,5 mm und 108—110° Badtemperatur destilliert und die Drehung bestimmt.

12) Wieland, Tauß, Putnoky, B. 52 S. 1573 (1919).

Drehung in Chloroform
(5 ccm), (1 dcm Rohr). Einwage: 0,1595 gr.

$$\alpha = +0{,}38^0 \quad [\alpha]_D^{25} = +11{,}9^0$$

2. 1,9157 gr Diacetonglucoseen wurden in 15 ccm absol. Alkohol gelöst und mit 0,4844 gr Palladium-Bariumsulfat [13]) als Katalysator und weiteren 15 ccm absol. Alkohol in die Schüttelente gespült. Nach 2¼ Std. änderte sich der Verbrauch an Wasserstoff nicht mehr. Theoretisch waren zur Hydrierung der Doppelbindung ca. 178 ccm Wasserstoff nötig, verbraucht wurden 180 ccm. Der Katalysator wurde nach beendigter Reaktion abfiltriert, die alkoholische Lösung im Vakuum bei 35—40° eingedampft und das zurückbleibende farblose Öl im Hochvakuum bei 0,6 mm Druck und 109—111° Badtemperatur destilliert. Ausbeute: 1,362 gr Öl.

Drehung in Chloroform
(5 ccm), (1 dcm Rohr). Einwage: 0,1758 gr.

$$\alpha = +0{,}10^0 \quad [\alpha]_D^{26} = +2{,}8^0$$

Spaltung des Reduktionsproduktes.

1. Eine Lösung von 1,1863 gr des Reduktionsproduktes in 15 ccm absol. Alkohol wurde im 25-ccm-Meßkolben mit 1-n-Schwefelsäure genau bis zur Marke aufgefüllt. Die Acetonabspaltung bei Zimmertemperatur (26°) wurde durch die Drehungsänderung verfolgt.

Zeit (Std.)	(Min.)	α	
0	0	+0,30°	
0	5	+0,12°	
0	40	—0,59°	
1	5	—0,84°	
1	15	—0,96°	
1	36	—1,10°	
1	56	—1,14°	
2	8	—1,16°	Drehungskonstanz
18	15	—1,16°	

Eine Probe reduzierte stark Fehlingsche Lösung. Darauf wurde mit Bariumkarbonat neutralisiert, vom ausgefallenen Bariumsulfat und überschüssigem Bariumkarbonat abfiltriert, die zurückbleibende Trübung mit Tierkohle entfernt und das Filtrat hiervon im Vakuum bei 30° eingedampft. Erhalten wurde ein gelbliches Öl, das nach

13) Zimmer & Co., Dtsch. Reichspatent 252 136 (1912).

zwei Tagen langsam in großen Plättchen zum Teil kristallisierte. Eine Probe wurde mit Essigester behandelt. Die Kristalle lösten sich, doch wirkte das Öl verschmierend. Die Spaltung verlief in Alkohol-Schwefelsäure nicht vollständig.

Die Kristalle und das Öl wurden daher in 10 ccm n/1 Schwefelsäure gelöst, die trübe Flüssigkeit mit Tierkohle geklärt und das benützte Filter mit 2 ccm n/1 Schwefelsäure nachgewaschen. Die Acetonabspaltung wurde bei Brutraumtemperatur vorgenommen.

Drehungsänderung:

Zeit (Tage)	(Std.)	α	t^0
0	0	$-1{,}27^0$	22^0
0	1.45	$-1{,}16^0$	24^0
0	19.20	$-1{,}07^0$	20^0
1	19.20	$-1{,}05^0$	20^0
4	0.20	$-1{,}01^0$	23^0

Es wurde darauf mit Bariumkarbonat neutralisiert, filtriert und die klare Lösung mit Eisessig angesäuert. Die 50prozentig essigsaure Flüssigkeit wurde mit der berechneten Menge = 2,033 gr Phenylhydrazin (1 Mol. Reduktionsprodukt = 3 Mol. Phenylhydrazin) versetzt und 2 Std. auf dem Wasserbad erwärmt. Beim Abkühlen trat nur geringfügige Trübung ein.

2. 0,4883 gr Hydrierungsprodukt wurden im 10-ccm-Meßkolben mit 80prozentiger Essigsäure bis zur Marke aufgefüllt und die Acetonabspaltung durch die Drehung verfolgt.

Zeit (Std.)	α	t^0
0	$+0{,}76^0$	22^0
0.17	$+0{,}69^0$	22^0
2.15	$+0{,}36^0$	22^0
4.35	$+0{,}06^0$	22^0
21.40	$-0{,}77^0$	20^0
45.30	$-1{,}00^0$	20^0
95.40	$-1{,}05^0$	23^0

Eine Probe reduzierte beim Kochen stark Fehlingsche Lösung. Nach Vertreibung der Essigsäure (durch Destillation mit Wasser-Toluolgemischen im Vakuum bei 30^0 Badtemperatur) blieb ein Syrup zurück, der nur zum Teil in großen Plättchen kristallisierte. Das erhaltene Produkt war leicht löslich in Benzol und Methanol, unlöslich in Benzin. Die Kristalle waren leicht löslich in Essigester. Aus keinem Lösungsmittel konnten kristallisierte Produkte erhalten werden, auch nicht durch Fällung mit Benzin.

Die möglichst weitgehend vom anhaftenden Öl befreiten Kristalle reduzierten nur schwach Fehlingsche Lösung. Sie dürften als die Monoacetonverbindung des Reduktionsproduktes anzusehen sein.

Spaltung des Diacetonglucoseens mit konzentrierter Schwefelsäure.

1. 1,0483 gr Diacetonglucoseen wurden in ca. 20 ccm Aceton (r o h e s) gelöst, mit 1 ccm konzentr. Schwefelsäure versetzt und im 25-ccm-Kolben mit Aceton bis zur Marke aufgefüllt. Die Anfangsdrehung (1 dcm Rohr)

$$\alpha = -1{,}00^0 \quad [\alpha]_D^{18} = -23{,}8^0$$

hatte sich nach 1½ Std. nicht merklich geändert. Die Lösung war tief braungelb geworden. Sie wurde mit konzentr. Ammoniak alkalisch gemacht, im Vakuum bei 30° eingedampft, bis Ammoniumsulfat auszufallen begann, und mit Äther zweimal extrahiert. Die ätherischen Extrakte wurden vereinigt, mit Calciumchlorid getrocknet, filtriert und der Äther im Vakuum abdestilliert. Zurückblieb ein brauner Syrup, der im Hochvakuum fraktioniert wurde. Bei 0,4 mm Druck gingen bei 100—110° Badtemperatur wenige Tropfen einer farblosen Flüssigkeit über, bei 145—155° destillierte ein gelbliches Öl. Bei 160° trat Zersetzung ein.

Das Öl wurde in Benzin gelöst. Beim Abdunsten schieden sich langsam Kristalle ab. Schmelzpunkt: 90—93°. Die Kristalle reduzierten schwach Fehlingsche Lösung und waren leicht löslich in Wasser, Toluol und Benzol.

2. Eine Lösung von 3,3232 gr Diacetonglucoseen in 80 ccm w a s s e r f r e i e m Aceton wurde mit 3,3 ccm konzentr. Schwefelsäure versetzt. Die Drehung war sofort konstant.

$$\alpha = -1{,}12^0 \quad [\alpha]_D^{18} = -28{,}1^0$$

Das mit konzentr. Ammoniak neutralisierte Gemisch wurde im Vakuum bei 30° zur Trockne eingedampft und der kristalline Rückstand mit Benzol extrahiert. Die Benzollösung wurde mit wenig Benzin versetzt. Beim Eindunsten trat langsam Kristallisation ein. Nach dreimaligem Umkristallisieren war der Schmelzpunkt bei 99 bis 100° konstant. Ausbeute ca. 1 gr.

3. 1,0144 gr Diacetonglucoseen wurden in ca. 20 ccm w a s s e r f r e i e m Aceton gelöst, mit 0,5 ccm konzentr. Schwefelsäure ver-

setzt und mit Aceton genau auf 25 ccm aufgefüllt. Die Drehung war sofort konstant.

$$\alpha = -1{,}60^0 \quad [\alpha]_D^{18} = -39{,}4^0$$

Das Gemisch wurde mit n/1-Kalilauge durch Tüpfeln gegen rotes Lackmuspapier schwach alkalisch gemacht, im Vakuum bei 30° zur Trockne eingedampft und der kristalline Rückstand mit heißem Methanol extrahiert. Der methylalkoholische Auszug wurde im Vakuum eingedampft. Das zurückbleibende gelbliche Öl kristallisierte durch. Die Kristalle wurden mit Wasser aufgenommen. Dabei blieb ein Teil ungelöst.

Die in Wasser unlöslichen Kristalle reduzierten nicht Fehlingsche Lösung und schmolzen bei 115—116°, nach dem Umkristallisieren aus Benzin bei 116—117°. Die Ausbeute war sehr gering.

Die wässerige Mutterlauge, die ein in Wasser leicht lösliches Produkt enthielt, wurde mit der entsprechenden von 4 vereinigt und aufgearbeitet.

4. Die Reaktionslösung, bestehend aus 1,0176 gr Diacetonglucoseen, 24,75 ccm wasserfreiem Aceton und 0,25 ccm konzentr. Schwefelsäure, wurde nach Feststellung der Drehung

$$\alpha = -2{,}20^0 \quad [\alpha]_D^{18} = -54{,}0^0$$

wie bei 3 aufgearbeitet. Die Ausbeute an dem in Wasser schwer löslichen Produkt war ungefähr ebenso groß wie bei 3. Nach einmaligem Umkristallisieren aus heißem Benzin lag der Schmelzpunkt bei 116—117°.

Das wässerige Filtrat des schwer löslichen Produktes wurde mit dem entsprechenden von 3 vereinigt, im Vakuum bei 30° eingedampft, das zurückbleibende braune Öl mit Benzol aufgenommen und die Benzollösung mit wenig Natriumsulfat getrocknet. Beim langsamen Abdunsten fiel ein kristalliner Niederschlag aus, der bei +95° schmolz. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Benzol-Benzin war der Schmelzpunkt bei 99—100° konstant. Ausbeute: ca. 0,5 gr.

5. 2,0105 gr Diacetonglucoseen wurden in ca. 40 ccm wasserfreiem Aceton gelöst, mit 0,25 ccm konzentr. Schwefelsäure versetzt und mit Aceton auf 50 ccm gebracht. Nach Feststellung der Drehung

$$\alpha = -2{,}30^0 \quad [\alpha]_D^{18} = -57{,}2^0$$

wurde wie bei 4 aufgearbeitet.

Ausbeute an in Wasser schwer löslichem Produkt: = 0,150 gr.
Ausbeute an in Wasser leicht löslichem Produkt: = 0,650 gr.

6. 2,0096 gr Diacetonglucoseen, 48 ccm wasserfreies Aceton und 2 ccm konzentr. Schwefelsäure, im ganzen genau 50 ccm Lösung, ergaben eine Drehung von

$$\alpha = \text{ca.} -1{,}25^0 \quad [\alpha]_D^{18} = \text{ca.} -31{,}1^0$$

Die Flüssigkeit war sehr dunkel. Die Aufarbeitung wurde wie bei 4 vorgenommen.

Ausbeute an in Wasser schwer löslichem Produkt: = 0,300 gr.
Ausbeute an in Wasser leicht löslichem Produkt: = 0,800 gr.

7. Das Reaktionsgemisch bestand aus 2,0105 gr Diacetonglucoseen, 48 ccm wasserfreiem Aceton und 2 ccm konzentr. Schwefelsäure. Das Diacetonglucoseen wurde in möglichst wenig Aceton gelöst, die Hauptmenge Aceton mit der konzentr. Schwefelsäure versetzt und zugegeben und schließlich das Volumen der Flüssigkeit mit wenigen Tropfen Aceton auf 50 ccm gebracht. Drehung:

$$\alpha = -1{,}04^0 \quad [\alpha]_D^{18} = -25{,}8^0.$$

Die Lösung war sehr dunkel. Die Aufarbeitung erfolgte wie bei 4.

Ausbeute an in Wasser schwer löslichem Produkt: = 0,350 gr.
Ausbeute an in Wasser leicht löslichem Produkt: = 0,800 gr.

8. 25 gr Diacetonglucoseen wurden in 300 ccm wasserfreiem Aceton gelöst, mit Eis-Kochsalzmischung auf — 5° abgekühlt und unter Schütteln tropfenweise 12 ccm konzentr. Schwefelsäure zugegeben. Die Lösung wurde sofort mit ca. 1 n. Kalilauge schwach alkalisch gemacht. Das ausgefallene Kaliumsulfat wurde abfiltriert, mit Aceton nachgewaschen und das Filtrat im Vakuum bei 40° zur Trockne eingedampft. Der kristalline Rückstand wurde dreimal mit heißem Methanol extrahiert und schließlich im Vakuum bei 40° das Methanol abdestilliert. Das erhaltene Produkt, das frei war von anorganischen Bestandteilen, wurde mit wenig Wasser aufgenommen. Die in Wasser schwer löslichen Kristalle wurden abgetrennt, mit wenig Wasser nachgewaschen und getrocknet.

Ausbeute an in Wasser schwer löslichem Produkt: = 5,350 gr.
Schmelzpunkt = 115—116°.

Das Filtrat wurde im Vakuum bei 45° auf ein Fünftel seines Volumens eingeengt und das nachgefallene schwer lösliche Produkt abfiltriert.

Gesamtausbeute: 6,350 gr. Nach Umkristallisation aus heißem Benzin zeigte die Substanz den richtigen Schmelzpunkt = 116—117°.

Analyse:

5,072 mg Substanz = 11,045 mg CO_2 und 3,410 mg H_2O. Spur Rest.

Berechnet: für 1, 2-Monoaceton-3—7-Anhydro-7, 7'-Dimethylgluptonose [14]). $C_{12}H_{18}O_5$ (242, 144).

Berechnet: 59,47% C; 7,49% H.

Gefunden: 59,39% C; 7,52% H.

Drehung der Monoacetondimethylgluptonose in Chloroform (5 ccm), (1 dcm Rohr). Einwage: 0,2028 gr.

$$\alpha = +4{,}03^0 \quad [\alpha]_D^{18} = +99{,}4^0$$

Molekulargewichtsbestimmung der Monoacetondimethylgluptonose in Benzol (thiophenfrei).

Einwage: 0,4023 gr.

Lösung in 20 ccm Benzol; g = 20. 0,8756 = 17,512 gr. t = 23°; Depression = 0,525°. Molekulargewicht der Monoacetondimethylgluptonose.

Berechnet: = 242,1.

Gefunden: = 223,1.

Die Monoacetondimethylgluptonose ist schwer löslich in Wasser, kaltem Benzol, Benzin, Alkohol, leicht löslich in Äther, Chloroform. Im Vakuum ist sie oberhalb 30° mit Wasserdämpfen etwas flüchtig.

Das wässerige Filtrat der Monoacetondimethylgluptonose wurde im Vakuum bei 30—35° eingedampft und in kaltem Benzol gelöst. Hierbei blieb eine kristalline Substanz zurück, die auch bei Behandlung mit heißem Benzol nicht in Lösung ging. Sie wurde in Wasser gelöst, mit Tierkohle entfärbt und im Vakuum bei 30° zur Trockne eingedampft.

Das erhaltene Produkt war sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer löslich in der Wärme in Methylalkohol und Äthylalkohol, unlöslich in Essigester und Benzol. Es reduzierte Fehlingsche Lösung, gab in wässeriger Lösung mit Bariumchlorid Sulfatreaktion und hinterließ beim Verkohlen einen Rückstand, der mit Wasser angefeuchtet sauer reagierte.

Schmelzpunkt: 225° unter Zersetzung.

Ausbeute: ca 1 gr. Eine Reinigung der Substanz war nicht möglich, da sie sich nicht umkristallisieren ließ.

Die Benzollösung, die das in Wasser leicht lösliche Spaltprodukt enthielt, wurde sich selbst überlassen, doch trat auch nach völliger

14) Zwecks Abkürzung bezeichnen wir diese Substanz als Monoacetondimethylgluptonose, zumal da Versuche zur Aufspaltung des Anhydroringes nicht gemacht wurden.

Abdunstung des Benzols keine Kristallisation ein. Eine in Wasser gelöste Probe des dunkelgefärbten Öls ließ sich durch Tierkohle nicht entfärben, auch die Kristallisationsversuche mit heißem Benzol-Benzin bzw. Chloroform-Benzingemischen verliefen ergebnislos. Daher wurde der Syrup mit Äther aufgenommen. Ein großer Teil der Verunreinigungen blieb hierbei ungelöst. Von diesen wurde abfiltriert, der Äther über Natriumsulfat getrocknet und abdestilliert. Der kristalline Rückstand wurde zur weiteren Reinigung im Hochvakuum bei 0,6—0,8 mm Druck und 134—138° Badtemperatur destilliert. Das zum Teil noch gelbgefärbte Destillat kristallisierte durch. Nach zweimaliger Umkristallisation aus heißem Benzin und wenigen Tropfen Benzol war der Schmelzpunkt = 94—95°.

Ausbeute an in Wasser leicht löslichem Produkt: = 3,5 gr.

Nach einer weiteren Reinigung eines Teiles aus heißem Benzin-Benzol hatte die Substanz den richtigen Schmelzpunkt von 99—100°.

Analyse:

5,058 mg Substanz = 9,945 mg CO_2 und 3,190 mg H_2O, 0,009 mg Rest.

Berechnet: für 1,2 Monoacetonisorhamnonose $C_9H_{14}O_5$ (202,112).

Berechnet: = 53,44% C; 6,98% H.

Gefunden: 53,72% C; 7,07% H.

Drehung in Chloroform (5 ccm), (1 dcm Rohr). Einwage: 0,1982 gr.

$$\alpha = -4{,}23^0 \quad [\alpha]_D^{18} = -106{,}7^0$$

Die Monoacetonisorhamnonose ist leicht löslich in Methanol, Äthanol, Wasser, Benzol, schwerer löslich in kaltem Benzin.

Spaltung des Diacetonglucoseens mit $\frac{n}{100}$ H_2SO_4.

Eine Lösung von 1 gr Diacetonglucoseen in 10 ccm Alkohol wurde mit 20 ccm $\frac{n}{100}$ Schwefelsäure versetzt. Die auftretende Trübung wurde nach 5 Std. abfiltriert und im klaren Filtrat der Verlauf der Acetonabspaltung durch Polarisation verfolgt.

Zeit (Std.)	α
0	+0,93°
1	+0,86°
18	—0,19°
20	—0,25°
67.30	—1,32°
71.10	—1,38°
90.30	—1,47°

Die Lösung wurde mit ca. 1-n-Kalilauge neutralisiert, im Vakuum bei 30° zur Trockne eingedampft und der kristalline Rückstand mit Benzol extrahiert. Beim Abdunsten des Benzols kristallisierte das Spaltprodukt aus.

Schmelzpunkt: 95—96°.

Mischschmelzpunkt mit Monoacetonisorhamnonose, gewonnen aus der Spaltung mit konzentr. Schwefelsäure, = 99—100°.

Ausbeute: 0,650 gr = ca. 77,8% der Theorie.

3. Derivate und Eigenschaften der 1, 2-Monoacetonisorhamnonose.

1. Darstellung der 3-Acetyl 1, 2 Monoacetonisorhamnonose.

0,5 gr Monoacetonisorhamnonose wurden in 5 ccm absol. Pyridin gelöst und mit 1 ccm Acetanhydrid versetzt. Nach zwei Tagen wurde die Flüssigkeit bei 50—60° im Vakuum eingedampft. Zurück blieb ein braungefärbtes Öl, das in der Hitze schwach Fehlingsche Lösung reduzierte und fuchsinschwefelige Säure nicht rötete. Das Öl wurde mit Äther aufgenommen, zweimal mit Wasser durchgeschüttelt, die Ätherschicht mit Calciumchlorid getrocknet und im Vakuum der Äther abdestilliert. Das so erhaltene Acetat wurde aus heißem Benzin umkristallisiert.

Ausbeute: 0,350 gr = ca. 54,7% der Theorie.

Schmelzpunkt: 65—66°.

Drehung in Chloroform
(5 ccm), (1 dcm Rohr). Einwage: 0,2110 gr.

$$\alpha = -3{,}22^0 \quad [\alpha]_D^{18} = -76{,}3^0$$

Die Acetylbestimmung nach Freudenberg [15]) ergab bei einer Einwage von 0,2994 gr Substanz einen Verbrauch von 7,17 ccm $\frac{n}{4}$ Natronlauge, entsprechend 25,76% Acetyl.

Berechnet wurden für:
$C_{11}H_{16}O_6$ (244, 128), 1 Acetyl = 17,63%,
2 Acetyl = 35,26%.

Analyse:
4,821 mg = 9,580 mg CO_2; 2,890 mg H_2O.

Berechnet für:
3-Acetyl-1, 2-Monoacetonisorhamnonose $C_{11}H_{16}O_6$ (244, 128) = 54,07% C; 6,61% H.

Gefunden: 54,19% C; 6,71% H.

15) A. 433 S. 230 (1923).

2. Darstellung der 3-Benzoyl-1, 2-Monoacetonisorhamnonose.

0,5 gr Monoacetonisorhamnonose wurden in 2 ccm Pyridin gelöst und 0,4 gr Benzoylchlorid (theoretisch berechnet 0,346 gr) in 3 ccm Pyridin zugegeben. Es trat Erwärmung ein und langsam kristallisierte das salzsaure Salz des Pyridins aus. Nach 2 Std. wurde die Lösung mit 100 ccm Wasser verrieben. Aus der zuerst milchig trüben Flüssigkeit fiel langsam das Benzoat aus. Durch Kühlung mit Eiswasser wurde die Fällung vervollständigt. Die Kristalle wurden abgesaugt, dreimal mit Wasser gewaschen und im Exsikkator getrocknet.

Rohausbeute: 0,650 gr = 86% der Theorie.

Nach zweimaligem Umfällen aus Alkohol mit Wasser wurden die Kristalle aus heißem Benzin umkristallisiert. Der Schmelzpunkt blieb bei 96° konstant.

Drehung in Chloroform
(5 ccm), (1 dcm Rohr). Einwage: 0,1800 gr.

$$\alpha = -2{,}57^0 \quad [\alpha]_D^{18} = -71{,}4^0$$

Analyse:
4,971 mg = 11,400 mg CO_2 und 2,660 mg H_2O, 0,018 mg Rest.

Berechnet für:
3-Benzoyl-1, 2-Monoacetonisorhamnonose $C_{16}H_{18}O_6$ 306,144) = 62,71% C; 5,93% H.

Gefunden: 62,77% C; 6,01% H.

3. Darstellung der 3-p-Toluolsulfo 1,2-Monoacetonisorhamnonose.

Eine Lösung von 0,5 gr Monoacetonisorhamnonose in 5 ccm absol. Pyridin wurde mit 0,5 gr p-Toluolsulfochlorid versetzt (theoretisch berechnet 0,470 gr). Nach 24 Std. wurde das Pyridin im Vakuum bei 60° abdestilliert, der Rückstand mit Äther aufgenommen, zweimal mit Wasser durchgeschüttelt und die so gereinigte ätherische Lösung über Calciumchlorid getrocknet. Nach Verdampfung des Äthers im Vakuum bei 30—40° blieb ein Öl zurück, das mit Alkohol aufgenommen wurde. Nach Zugabe von Wasser fiel die Toluolsulfoverbindung kristallinisch aus.

Rohausbeute: 0,400 gr = 45% der Theorie.

Schmelzpunkt: 70—71°. Nach zweimaliger Umfällung aus Alkohol mit Wasser war der Schmelzpunkt bei 71° konstant.

Drehung in Chloroform
(5 ccm), (1 dcm Rohr). Einwage: 0,1997 gr.

$$\alpha = -3{,}98^0 \quad [\alpha]_D^{18} = -99{,}65^0$$

Schwefelbestimmung:
10,428 mg ergaben 6,980 mg $BaSO_4$.
Berechnet für:
3-p-Toluolsulfo-1, 2-Monoacetonisorhamnonose $C_{16}H_{20}O_7S$ (356, 23) = 9,00% S; gefunden = 9,19% S.

4. Das Verhalten der 1,2-Monoacetonisorhamnonose gegen Phenylhydrazin.

0,5 gr Monoacetonisorhamnonose und 0,3 gr Phenylhydrazin (theoretisch 0,267 gr) wurden in 5 ccm absol. Alkohol gelöst. Nach 4 Std. wurde der Alkohol bei 30° im Vakuum abdestilliert. Zurück blieb ein gelbes Öl, das leicht löslich war in Alkohol, Benzol und Äther. Aus keinem dieser Lösungsmittel war ein kristallisiertes Produkt zu erhalten, ebenfalls nicht aus Alkohol durch Fällung mit Wasser oder aus Benzol-Benzingemischen. Daher wurde das Öl mit Äther aufgenommen und je dreimal mit verd. Schwefelsäure, Natriumbikarbonatlösung und Wasser durchgeschüttelt. Bei der dritten Waschung mit Wasser wurde eine milchige Suspension erhalten, die nicht mehr getrennt werden konnte. Kristallisation trat auch nach achttägigem Stehen nicht ein.

5. Reacetonierung der 1,2-Monoacetonisorhamnonose.

1 ccm konzentr. Schwefelsäure wurde im 25-ccm-Kolben mit ca. 20 ccm Aceton versetzt und eine Lösung von 0,7322 gr Monoacetonisorhamnonose in wenig Aceton unter Schütteln zugegeben. Mit wenigen Tropfen Aceton wurde bis zur Marke aufgefüllt.

Drehung: $\alpha = -2{,}85^0$ $[\alpha]_D^{20}$ $-97{,}3^0$

Nach 1 Stunde: $\alpha \sim -2{,}80—2{,}90^0$;

Die Lösung war sehr dunkel. Eine Reacetonierung war demnach nicht erfolgt. Die Flüssigkeit wurde mit 1-n-Kalilauge neutralisiert, im Vakuum bei 35—40° zur Trockne eingedampft, der Rückstand zweimal mit heißem Methanol extrahiert und der Extrakt mit Tierkohle entfärbt. Nach Entfernung der Tierkohle wurde das Methanol im Vakuum bei 35—40° abdestilliert und der Rückstand mit Benzol zur Kristallisation angesetzt. Zurückerhalten: Ausgangsmaterial.

6. Versuche zur Darstellung des 3-Schwefelsäureesters der Monoacetonisorhamnonose.

2 gr Monoacetonisorhamnonose wurden in wenig wasserfreiem Pyridin gelöst und 1,6 gr N-Pyridinsulfonsäure fest zugegeben. Gegen die Luftfeuchtigkeit war das Gemisch durch ein Chlorcalcium-

rohr geschützt. Nach 16 Std. bei Brutraumtemperatur war noch keine Reaktion eingetreten, auch zweistündiges Erwärmen auf dem Wasserbad war erfolglos, wie die Titration ergab. Die Lösung war tiefbraun geworden. Sie wurde mit 20 ccm 1-n-Kalilauge versetzt (berechnet auf 1,6 gr N-Pyridinsulfonsäure bei Abspaltung der gesamten Menge Schwefelsäure) und dann 1-n-Schwefelsäure zugegeben. Schon nach Zugabe von 1 ccm 1-n-Schwefelsäure reagierte die Flüssigkeit stark sauer. Beim Eindampfen fiel ein brauner amorpher Niederschlag, der sich durch weitere Zugabe von Säure noch vermehren ließ. Die amorphe Fällung war zuerst löslich in Wasser, wurde jedoch bei längerem Stehen unlöslich in Wasser und Alkali.

2. Eine Probe Monoacetonisorhamnonose wurde mit wenig Pyridin erhitzt. Die Lösung wurde schnell gelb.

3. Eine Probe Monoacetonisorhamnonose wurde mit wenig ccm 1-n-Kalilauge erwärmt. Die Lösung färbte sich braun, dann fielen braune Flocken aus. Auf Zusatz von Säure trat weitere amorphe Fällung ein.

7. Titration der 1,2-Monoacetonisorhamnonose nach Willstätter, Schudel und Göbel[16]).

0,1022 gr Substanz verbrauchten 13,39 ccm $\frac{n}{10}$ Jodlösung = 18,99% — CHO (theoretisch für eine Aldehydgruppe = 14,35%) = ca. 1, 3 Mol. Jod.

Bei der Titration trat starke Jodoformbildung ein.

8. Spaltung der Monoacetonisorhamnonose mit Natrium und Isoamylnitrit.

Zu einer Lösung von 1 gr Monoacetonisorhamnonose in 20 ccm absol. Äther wurden 0,1 gr metallisches Natrium zugegeben. Gegen die Luftfeuchtigkeit war das Gemisch durch ein Chlorcalciumrohr geschützt. Die zuerst lebhafte Wasserstoffentwicklung wurde bald sehr langsam. Die Lösung trübte sich unter Abscheidung brauner Flocken. Nach 24 Std. war das Natrium noch nicht ganz gelöst, doch hatten sich wenige große farblose Kristalle abgesetzt. Das Gemisch wurde daher mit der berechneten Menge = 0,580 gr Isoamylnitrit versetzt und 24 Std. stehengelassen. Das Reaktionsgut wurde mit Wasser aufgenommen, die Ätherschicht zuerst mit Wasser gewaschen, bis sie farblos war, dann mit ca. 2-n-Schwefelsäure und

16) Willstätter und Schudel, B. 51 S. 780 (1918). — Göbel, Journ. of. biol. Chem. 72 S. 801 (1927).

schließlich wieder mit Wasser, bis sie gegen Kongopapier nicht mehr sauer reagierte. Die ätherische Lösung wurde über Calciumchlorid getrocknet und der Äther auf dem Dampfbad abdestilliert. Zurück blieb ein hellbraunes Öl, das charakteristisch nach Isoamylacetat roch. Bei der Destillation des Öles trat Zersetzung ein.

4. Konstitutionsaufklärung und Eigenschaften der Monoacetondimethylgluptonose.

Acetylierungsversuche.

1. 0,3 gr Monoacetondimethylgluptonose, 0,6 ccm Acetanhydrid und 3 ccm Pyridin wurden einen Tag bei Brutraumtemperatur belassen. Dann wurde im Vakuum bei 40—45° zur Trockne eingedampft, die zurückbleibenden Kristalle mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen und schließlich über Calciumchlorid getrocknet. Der Äther wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand aus wenig heißem Benzin umkristallisiert.

Ausbeute: ca 0,06 gr.

Schmelzpunkt: 116—117°.

Mischschmelzpunkt mit Monoacetondimethylgluptonose = 116 bis 117°.

2. 0,1 gr Monoacetondimethylgluptonose wurden mit 0,5 gr Acetanhydrid 5 Min. gekocht. Die Lösung färbte sich gelb. Sie wurde mit Eiswasser verrieben. Die in Wasser schwer löslichen Kristalle wurden abfiltriert und auf einer Tonplatte getrocknet. Wie der Schmelzpunkt = 116° ergab, war keine Acetylierung erfolgt.

Darstellung des Dinitrophenylhydrazons der Monoacetondimethylgluptonose.

0,1 gr Monoacetondimethylgluptonose wurden in ca. 2 ccm absol. Alkohol gelöst und mit 0,08 gr Dinitrophenylhydrazin mehrere Minuten gekocht. Das Dinitrophenylhydrazin löste sich langsam. Die Farbe schlug von rot nach gelb um. Aus der heißfiltrierten Lösung kristallisierten schöne gelbe Nadeln. Diese wurden abfiltriert und mit eiskaltem Alkohol nachgewaschen.

Ausbeute: ca. 0,05 gr.

Schmelzpunkt: 176°.

Analyse:

2,890 mg Substanz ergaben 0,334 ccm N_2 bei 22° und 756 mm Druck. $C_{18}H_{22}O_8N_4$ (422, 208).

Berechnet: 13,27% N.

Gefunden: 13,30% N.

Oxydation der Monoacetondimethylgluptonose.

1. Mit 9 Äquivalenten = 3 Mol. $KMnO_4$.

1,2 gr Monoacetondimethylgluptonose wurden auf dem Wasserbad in 75 ccm Wasser zum größten Teil gelöst und portionsweise die berechnete Menge = 2,37 gr Kaliumpermanganat fest zugegeben. Es trat starke Gasentwicklung ein, die nach ca. 10 Min. beendet war. Nach dem Abkühlen wurde der ausgefallene Braunstein abfiltriert, mit Wasser gut ausgewaschen und das klare farblose Filtrat auf dem Wasserbad in einer Porzellanschale zur Trockne eingedampft. Eine Probe wurde mit verd. Salzsäure gekocht, abgekühlt, mit Natronlauge alkalisch gemacht und mit Fehlingscher Lösung versetzt. Starke Reduktion.

Der oben erhaltene Rückstand wurde wie folgt extrahiert:

a) Mit absol. Äther, um evtl. unverändertes Ausgangsmaterial festzustellen; es wurde nichts gefunden.

b) Mit kaltem verg. Alkohol. Nach dem Abdunsten blieb kein Rückstand.

c) Mit heißem 96prozentigem Äthanol. Im Filtrat trat nur ganz geringe Kristallisation ein. Die Kristalle wurden abgesaugt, in Wasser gelöst und mit Calciumchloridlösung versetzt. Es fiel ein kristallines Produkt, das leicht löslich war in 10prozentiger Essigsäure. Der Niederschlag war jedoch so gering, daß er nicht identifiziert werden konnte.

d) Mit Wasser. Die Flüssigkeit wurde mit Calciumchloridlösung versetzt. Es fielen geringe Mengen einer kristallinen Substanz, die unlöslich war in 10prozentiger Essigsäure, auch beim Kochen.

2. Mit 6 Äquivalenten = 2 Mol. $KMnO_4$.

a) 0,1179 gr Monoacetondimethylgluptonose wurden in 5 ccm Aceton gelöst, das über Kaliumpermanganat destilliert worden war, und die berechnete Menge = 5 ccm 1-n-$KMnO_4$-Lösung aus einer Bürette zugegeben. Es trat auch nach einstündigem Stehen keine Oxydation ein. Erst nach Zugabe von 1 ccm 1-n-Kalilauge ging die Reaktion schlagartig vor sich. Nach weiterem Zusatz von 10 ccm 1-n-$KMnO_4$-Lösung blieb noch keine dauernde Rotfärbung.

b) 0,1190 gr Monoacetondimethylgluptonose wurden in 5 ccm Aceton gelöst, das über festem $KMnO_4$ destilliert worden war, mit der berechneten Menge = 5 ccm 1-n-Kaliumpermangatlösung versetzt und 2 Tropfen 1-n-Kalilauge zugegeben. Nach sechsstündigem Stehen bei Zimmertemperatur war die Oxydation beendet. Der ausgefallene Braunstein wurde abfiltriert und mit Wasser gut ausgewaschen. Die vereinigten Filtrate wurden im Vakuum bei 30—35°

zur Trockne eingedampft. Beim Anreiben des Rückstandes mit wenig Wasser kristallisierte die Hauptmenge des angewandten Ausgangsmaterials aus.

3. Mit 18 Äquivalenten = 6 Mol. $KMnO_4$.

1,2 gr Monoacetondimethylgluptonose wurden in 50 ccm Aceton gelöst, das über festem $KMnO_4$ destilliert worden war, mit 4,7422 gr $KMnO_4$ (theoretisch 4,7409 gr) in 150 ccm Wasser versetzt und soviel 1-n-Kalilauge tropfenweise unter Umschütteln zugegeben, bis Reaktion eintrat, insgesamt 1 ccm 1-n-Kalilauge. Unter schwacher Erwärmung und Gasentwicklung war die Oxydation nach 1 Stunde beendigt. Der ausgefallene Braunstein wurde abfiltriert und mit Wasser ausgewaschen. Die vereinigten Filtrate wurden im Vakuum bei 30—40° zur Hälfte eingedampft, mit einem Tropfen Phenolphtalein versetzt und mit 1-n-Schwefelsäure genau neutralisiert. Diese Operation wurde mehrmals wiederholt, bis das gebildete Kaliumbikarbonat völlig zerstört war, Hierbei fielen größere Mengen Ausgangsmaterial aus. Sie wurden abfiltriert, mit wenig Wasser gewaschen und im Exsikkator getrocknet. Zurückgewonnen wurden 0,700 gr. Schmelzpunkt 116°. Die zurückbleibende Lösung wurde im Vakuum bei 30—40° zur Trockne eingedampft und eine Probe des kristallinen Rückstandes auf einem Uhrglas mit verd. Schwefelsäure versetzt. Starker Geruch nach Essigsäure.

Der Rest wurde zweimal mit heißem Alkohol extrahiert, der gesamte alkoholische Extrakt im Vakuum bei 30° zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit wenig Wasser aufgenommen und von nachgefallenen geringen Mengen Ausgangsmaterial durch Filtration befreit. Das Filtrat gab mit Calciumacetatlösung nur eine ganz schwache Trübung.

Kondensationsversuche der Monoacetondimethylgluptonose mit Benzaldehyd.

1. Ein Körnchen Natrium wurde in 5 ccm absol. Alkohol gelöst, 0,6 gr frisch destillierter Benzaldehyd zugegeben und das Gemisch mit einer heiß zubereiteten Lösung von 0,5 gr Monoacetondimethylgluptonose in 5 ccm absol. Alkohol versetzt. Unter Gelbfärbung trat Ausflockung ein. Nach 24 Std. war der Geruch nach Benzaldehyd unverändert. Das Reaktionsprodukt wurde in viel Wasser gegossen, die erhaltene gelbliche Suspension zweimal mit Äther extrahiert und die Ätherschicht über Calciumchlorid getrocknet. Nach Abdestillation des Äthers blieb ein Öl zurück, das nicht Brom-Chloroformlösung entfärbte. Es wurde bei 100° im Vakuum destilliert. Dabei setzten sich an den Glaswandungen farblose lange Nadeln an, die

sich als Ausgangsmaterial erwiesen. Der zurückbleibende Syrup ergab beim Verreiben mit Wasser noch weitere Mengen Ausgangsmaterial.

2. Das Reaktionsgemenge, bestehend aus 0,5 gr Monoacetondimethylgluptonose in 5 ccm absol. Alkohol, 0,3 gr Benzaldehyd in 5 ccm absol. Alkohol und wenigen Tropfen Natriumäthylat (bis die Lösung alkalisch reagierte), wurde 24 Std. stehengelassen. Eine Probe ergab, nachdem der Alkohol zum größten Teil abdestilliert war, mit einigen Tropfen Wasser versetzt Ausgangsmaterial vom Schmelzpunkt 116°.

Das Verhalten der Monoacetondimethylgluptonose gegen Alkali.

1. Eine Probe Substanz wurde unter Erwärmen in 1-n-Kalilauge gelöst. Die Flüssigkeit wurde gelb, schließlich braungelb, blieb aber vollkommen klar. Sie reduzierte Fehlingsche Lösung und fällte, mit Ammoniak und Silbernitratlösung versetzt, metallisches Silber aus. Bei der Neutralisation mit Essigsäure bzw. 1-n-Salzsäure schieden sich braune Flocken ab.

2. In konzentriertem Ammoniak löste sich die Substanz nur wenig, aber farblos auf.

Acetylbestimmung der Monoacetondimethylgluptonose.

Die Bestimmung nach Freudenberg[17]) (für N-Acetyl) ergab bei einer Einwage von 0,2575 gr Substanz einen Verbrauch von 1,31 ccm $\frac{n}{4}$ Natronlauge. Dies entspricht, auf β-Methylcrotonsäure umgerechnet, = 10,56%. Theoretisch für 1 Mol. β-Methylcrotonsäure = 32,25%.

Titration der Monoacetondimethylgluptonose nach Willstätter, Schudel und Göbel[18]).

0,1228 gr Substanz wurden in 5 ccm Methanol gelöst, mit 5 ccm Wasser verdünnt und nach Vorschrift verarbeitet. Sie verbrauchte 12,15 ccm $\frac{n}{10}$ Jodlösung = 14,34% — CHO = 1,2 Mol. Jod. Geringe Jodoformbildung.

Quantitative Acetonbestimmungen nach Elsner[19]).

Die Substanz wurde in einem Claisenkolben in Wasser gelöst, konzentr. Schwefelsäure zugegeben und das abgespaltene Aceton

17) A. 433 S. 230 (1923).

18) Willstätter und Schudel, B. 51 S. 780 (1918). — Göbel, Journ. of. biol. Chem. 72 S. 801 (1927).

19) Elsner, B. 61 S. 2364 (1928).

abdestilliert. Nach Maßgabe des Verbrauches wurden im ganzen 80 ccm Wasser zugetropft. Das Destillat wurde in einer eisgekühlten Vorlage aufgefangen, die mit einer genau abgemessenen Menge $\frac{n}{10}$ Jodlösung (40 ccm) beschickt war. Nach Beendigung der Destillation wurde die Vorlageflüssigkeit alkalisch gemacht. Nach genau 5 Min. wurde angesäuert und der Verbrauch an Jodlösung durch Rücktitration mit $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$-Lösung festgestellt. Als Vergleichssubstanz diente β-Diacetonfructose vom Schmelzpunkt 95°.

1. β-Diacetonfructose.

Einwage: 0,0568 gr = 20,34 ccm $\frac{n}{10}$ Jodlösung, also für $^1/_{1000}$ Mol. Aceton = 46,59 ccm $\frac{n}{10}$ Jodlösung.

2. Monoacetondimethylgluptonose.

Einwage: 0,1137 gr = 33,10 ccm $\frac{n}{10}$ Jodlösung.
Berechnet = 21,88 ccm $\frac{n}{10}$ Jodlösung.

3. Diacetonglucoseen.

Einwage: 0,0569 gr = 25,52 ccm $\frac{n}{10}$ Jodlösung.
Berechnet = 21,90 ccm $\frac{n}{10}$ Jodlösung[20]).

Spaltung der Monoacetondimethylgluptonose mit metallischem Natrium und Isoamylnitrit bzw. Äthylnitrit.

1. Zu einer Lösung von 0,5 gr Monoacetondimethylgluptonose in 4 ccm absol. Äther wurden 0,04 gr metallisches Natrium zugegeben. Dieses löste sich unter Gasentwicklung langsam auf. Die Flüssigkeit färbte sich gelb und war nach 1½ Std. tief braunrot und klar. Das Gemisch war gegen Luftfeuchtigkeit durch ein Chlorcalciumrohr geschützt. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Flüssigkeit in zwei Teile geteilt.

---

20) Trotz genau eingehaltener Vorschrift entspricht der von mir gefundene Wert für die β-Diacetonfructose nicht den Angaben von Elsner. Elsner erhält für die β-Diacetonfructose bei einer Einwage von 59,93 mg einen Verbrauch von 25,10 ccm $\frac{n}{10}$ Jodlösung, d. h. für $^1/_{1000}$ Mol. Aceton = 54,5 ccm $\frac{n}{10}$ Jodlösung. Worauf diese Differenz zurückzuführen ist, habe ich nicht näher untersucht, da bereits Elsner den rein empirischen Charakter der Methode und die Bezugnahme auf Testsubstanzen betont, um brauchbare Analysenzahlen zu erhalten. Offenbar hängt die Reproduzierbarkeit der Werte von geringen Änderungen der Versuchsbedingungen ab, die von Beobachter zu Beobachter variieren.

Der eine Teil wurde mit Wasser versetzt, die Ätherschicht abgehoben, diese mit Wasser gewaschen, bis sie farblos war, und über Calciumchlorid getrocknet. Nach Abdampfen des Äthers blieben Kristalle zurück, die nach einmaligem Umkristallisieren aus heißem Benzin bei 116° schmolzen. Es war also Ausgangsmaterial zurückgewonnen worden. Zum anderen Teil der Flüssigkeit wurden 0,14 ccm Isoamylnitrit zugegeben. Nach 24 Std. wurde das erhaltene Produkt, das gelatiniert und braun undurchsichtig war, mit Äther aufgenommen und die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen, bis sie farblos war. Die ätherische und die wässerige Lösung wurden wie folgt aufgearbeitet.

a) Der farblose ätherische Extrakt wurde mit 1-n-Schwefelsäure durchgeschüttelt, dreimal mit Wasser gewaschen, bis er nicht mehr kongosauer reagierte, und über Calciumchlorid getrocknet. Nach Abdestillation des Äthers blieb ein gelbliches Öl zurück, das sehr stark esterartig roch. Es reduzierte nach Kochen mit verd. Salzsäure nicht Fehlingsche Lösung und entfärbte auch nicht Brom-Chloroformlösung.

b) Der klare braunrote wässerige Extrakt wurde mit 1-n-Schwefelsäure angesäuert. Die Farbe schlug nach tiefgelb um, die Lösung wurde trübe. Sie wurde dreimal mit Äther extrahiert. Der tiefgelb gefärbte Äther wurde mit Wasser bis zur Neutralität gegen Kongopapier gewaschen, über Calciumchlorid getrocknet und abdestilliert. Zurück blieb sehr wenig eines gelben Öles, das beim Kochen stark Fehlingsche Lösung reduzierte.

2. 0,450 gr Monoacetondimethylgluptonose wurden in 4 ccm absol. Äther gelöst, mit 0,05 gr metallischem Natrium versetzt und nach Beendigung der Reaktion mit 0,300 gr 50prozentigem Äthylnitrit in Alkohol über Nacht stehen gelassen. Ein Chlorcalciumrohr schützte das Gemisch gegen die Luftfeuchtigkeit. Das tief braunrot gefärbte Reaktionsprodukt wurde mit absol. Äther in einen Schütteltrichter übergespült und mit Wasser gewaschen. Die erhaltene farblose Ätherschicht und die braunrote klare wässerige Schicht wurden wie folgt aufgearbeitet:

a) Die ätherische Lösung wurde einmal mit verd. Schwefelsäure, je einmal mit Wasser und Natriumbikarbonatlösung und schließlich zweimal mit Wasser durchgeschüttelt. Nach Trocknung über Calciumchlorid wurde der Äther auf dem Wasserbad abdestilliert. Zurück blieb ein gelbliches Öl, das einen sehr starken Geruch nach Baldrian besaß. Es destillierte bei ca. 185° bei gewöhnlichem Druck.

Im Destillat konnte neben der Hauptmenge Öl eine geringe Menge Kristalle aufgefangen werden, die sich als Ausgangsmaterial erwiesen.

b) Die wässerige Schicht wurde wie bei 1 aufgearbeitet. Das erhaltene braungefärbte Öl entfärbte nicht Brom-Chloroformlösung, reduzierte beim Kochen stark Fehlingsche Lösung, reagierte deutlich sauer gegen Lackmus und roch charakteristisch nach Fettsäuren.

Acetonabspaltung der Monoacetondimethylgluptonose.

1. 0,5 gr Substanz wurden auf dem Wasserbad mit 10 ccm fünfzigprozentiger Essigsäure am Rückflußkühler erwärmt und die Acetonabspaltung durch Polarisation verfolgt.

Zeit (Std.)	α	
0	$+3{,}95^0$	$t = 20^0$
0.15	$+3{,}38^0$	
1.15	$+2{,}05^0$	
3	ca. $+1{,}54^0$	

Die Drehungsänderung konnte nicht weiter beobachtet werden, da die Lösung zu dunkelbraun wurde. Eine Probe reduzierte schon in der Kälte sehr stark Fehlingsche Lösung. Daher wurde die Spaltung abgebrochen, die Essigsäure im Vakuum bei 50^0 zum größten Teil abdestilliert und die letzten Reste Essigsäure durch mehrmalige Abdestillation von Toluol-Wassergemischen entfernt. Der zurückbleibende braune Syrup war leicht löslich in Wasser, Essigester und Alkohol, unlöslich in Benzin. Alle Kristallisationsversuche schlugen fehl.

Mit wenig Wasser fiel eine geringe Menge Kristalle aus, die sich als Ausgangsmaterial erwiesen. Sie wurden abfiltriert und das Filtrat mit einer Lösung von 0,5 ccm Phenylhydrazin in 10 ccm 20prozentiger Essigsäure versetzt. Sofort fiel ein gelber kristalliner Niederschlag aus, der leicht löslich war in Methanol, Essigester, Benzol, sehr schwer löslich in Benzin. Aus keinem Lösungsmittel jedoch konnte die Substanz kristallin zurückerhalten werden.

2. 1,0120 gr Monoacetondimethylgluptonose wurden in 15 ccm absol. Alkohol gelöst und mit 10 ccm 1-n-Schwefelsäure versetzt. Da eine Acetonabspaltung bei Zimmertemperatur nicht festzustellen war, wurde sie bei Brutraumtemperatur vorgenommen.

Zeit (Std.)	α	t^0
0	$+3{,}11^0$	22^0
17	$+2{,}53^0$	25^0
40	$+1{,}97^0$	27^0
64	$+1{,}48^0$	27^0
88	$+1{,}24^0$	27^0
136	$+0{,}92^0$	27^0
160	$+0{,}80^0$	27^0
184	$+0{,}76^0$	27^0
201	$+0{,}76^0$	25^0

2 ccm dieser Lösung wurden mit Wasser verdünnt und gegen Neutralrot mit $\frac{n}{10}$ Kalilauge titriert. Die Flüssigkeit wurde im Vakuum bei 30° eingedampft, der Rückstand mit 20 ccm Wasser aufgenommen und wieder zur Trockne eingedampft. Nachdem so alles Aceton und aller Alkohol entfernt worden war, wurde der erhaltene freie Zucker nach Willstätter, Schudel und Göbel titriert.

Die entnommene Menge Flüssigkeit entsprach 80,96 mg Monoacetondimethylgluptonose. Sie verbrauchte 13,82 ccm $\frac{n}{10}$ Jodlösung = 2 Mol. Jod.

Bei obiger Einwage entsprächen

einer Aldehydgruppe = 6,69 ccm $\frac{n}{10}$ Jodlösung

zwei Aldehydgruppen = 13,37 ccm $\frac{n}{10}$ Jodlösung.

Keine Jodoformbildung.

Der Rest der erhaltenen Lösung des freien Zuckers wurde mit Bariumkarbonat neutralisiert. Das ausgefallene Bariumsulfat und überschüssiges Bariumkarbonat wurden abfiltriert und das ganz schwach saure Filtrat mit Tierkohle geklärt. Die Flüssigkeit wurde bei 30° im Vakuum eingedampft, das zurückbleibende braune Öl mit 10 ccm Wasser aufgenommen und nach Elsner destilliert. Das Destillat wurde in einer eisgekühlten Vorlage aufgefangen, die eine Lösung von 0,5 gr Dinitrophenylhydrazin in 500 ccm 25prozentiger Essigsäure enthielt. Es trat eine schwache gelbe Trübung ein.

Acetylierung des freien Zuckers.

1 gr Monoacetondimethylgluptonose wurde in 15 ccm absol. Alkohol gelöst und mit 10 ccm 1-n-Schwefelsäure bei Brutraumtemperatur gespalten. Nach 8 Tagen war Drehungskonstanz erreicht. Die Aufarbeitung der Reaktionsflüssigkeit nach der oben angegebenen Methode lieferte ein gelbes Öl, das mit 6 gr Acetanhydrid und 6 gr wasserfreiem Pyridin versetzt und über Nacht stehengelassen wurde.

Nach Eindampfen des Gemisches im Vakuum bei 40° wurde der erhaltene Rückstand mit Äther aufgenommen. Im Kolben blieb eine amorphe Masse zurück, die leicht löslich war in Wasser, Fehlingsche Lösung in der Kälte schwach, in der Hitze stark reduzierte. Es waren anscheinend Polymerisationsprodukte.

Der in Äther gelöste Anteil wurde zur Entfernung noch anhaftenden Pyridins zweimal mit 2-n-Schwefelsäure und viermal mit Wasser durchgeschüttelt, über Calciumchlorid getrocknet und der Äther im Vakuum abdestilliert. Das zurückbleibende gelbe Öl war leicht löslich in Chloroform, Methanol, Äthanol und Essigester, unlöslich in Wasser. Auch nach längerem Stehen trat keine Kristallisation ein.

Lebenslauf.

Am 28. September 1904 wurde ich, Raoul Deplanque, als Sohn des Kaufmanns Léon Deplanque und seiner Ehefrau Mathilde geb. Krüger in Stettin geboren.

Ostern 1922 verließ ich nach bestandener Reifeprüfung das Schiller-Real-Gymnasium zu Stettin. Da mir damals ein Studium aus finanziellen Gründen nicht möglich war, ging ich als Lehrling zur Darmstädter und Nationalbank Stettin. Nach beendeter Lehrzeit war ich vom Herbst 1924 bis Dezember 1926 als Kaufmann in der Eisengroßhandlung Kurt Seeliger A.-G., Stettin, tätig.

Ab Ostern 1927 studierte ich Chemie, und zwar vom Sommer 1927 bis Sommer 1928 in Berlin, vom Sommer 1928 bis Sommer 1930 in München und vom Sommer 1930 bis Sommer 1931 in Berlin.

Seit dem Sommersemester 1931 arbeitete ich im Chemischen Institut der Universität Berlin an meiner Promotionsarbeit unter Leitung von Herrn Privatdozenten Dr. H. Ohle.

Während meines Studiums arbeitete und hörte ich bei folgenden Herren Professoren und Privatdozenten: Bodenstein, Fajans, Feigl, Goßner, Hönigschmidt, Köhler, Leuchs, Liebert, Markwald, Nernst, Ohle, Prandtl, Rüchardt, Schlenk, Ehrhardt Schmidt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Privatdozenten Dr. H. Ohle, möchte ich auch an dieser Stelle für das rege Interesse und die Unterstützung, die er meiner Arbeit zuteil werden ließ, herzlichst danken.

Raoul Deplanque.